


# 分析化学手册

FENXIHUAXUESHOUCE

第九分册

## 质谱分析



化学工业出版社

CHEMICAL INDUSTRY PRESS

# 分析化学手册

## （第二版）

### 第九分册

### 质谱分析

丛浦珠　苏克曼　主编




化学工业出版社
·北　京·

(京)新登字 039 号

**图书在版编目（CIP）数据**

分析化学手册. 第九分册：质谱分析/丛浦珠，苏克曼主编. —2 版. —北京：化学工业出版社，2000
ISBN 7-5025-2751-6

Ⅰ. 分… Ⅱ. ①丛… ②苏… Ⅲ. ①分析化学-手册 ②分析（化学）-质谱法 Ⅳ. 065-62

中国版本图书馆CIP数据核字（2000）第11742号

---

**分析化学手册**
（第二版）
第九分册
质谱分析
丛浦珠　苏克曼　主编
责任编辑：任惠敏
责任校对：马燕珠
封面设计：于　兵

化学工业出版社出版发行
（北京市朝阳区惠新里3号　邮政编码100029）
http://www.cip.com.cn

新华书店北京发行所经销
北京市燕山印刷厂印刷
三河市前程装订厂装订
开本 787×1092 毫米 1/16　印张 69½　字数 1658 千字
2000 年 5 月第 2 版　　2000 年 5 月北京第 1 次印刷
印　数：1- 3500
ISBN 7-5025-2751-6/TQ·1211
定　价：134.00 元

# 《分析化学手册（第二版）》编辑委员会

程介克　武汉大学
陈洪渊　南京大学
于德泉　中国医学科学院药物研究所
张玉奎　中国科学院大连化学物理研究所
张孙玮　杭州大学
刘振海　中国科学院长春应用化学研究所
丛浦珠　中国医学科学院药物研究所
彭图治　杭州大学
杨峻山　中国医学科学院药用植物研究所
柯以侃　北京化工大学
王国顺　杭州大学
任惠敏　化学工业出版社

# 第二版前言

分析化学是人们获得物质化学组成和结构信息的科学。由于多学科的交叉渗透，现代分析化学已发展成为一个庞大的学科体系，建立起了比较成熟的多种分析方法，包括色谱分析、电化学分析、光谱分析、波谱分析、质谱分析、化学分析、热分析、放射分析、生化分析等。它一方面在科学研究中起着至关重要的作用，极大地推动着其他学科的发展；另一方面还直接服务于国民经济和生产建设的需要。同时，当代科学技术和人类生产活动的飞速发展也向分析化学学科提出了严峻的挑战，并带来了前所未有的发展机会。

我国的分析化学学科在新中国建立以来，特别是改革开放以后，取得了长足的发展。到目前为止，在全国范围内已形成了一支以中国科学院和高等院校及各部委研究所为核心的分析化学科研队伍，和一个涉及生物、环境、材料、临床、医药、地质、冶金、石化、宇航、商检、法医、侦破和考古等领域的庞大分析检验队伍，共同构成了我国分析化学学科研究发展的源泉和推广应用的基地。在多年的发展过程中，无论是分析化学的基础理论，还是实际应用方面，都已形成了丰富的知识和经验的积累，需要进一步的总结和推广。

《分析化学手册》是一部比较全面的反映现代分析技术，供化学工作者使用的专业工具套书。手册第一版自 1979 年出版以来，在读者中形成了一定的影响，已成为许多分析化验室的必备图书。但由于受组稿时的历史条件所限，加上近 20 年来是世界和我国的科学技术，包括分析化学学科飞速发展的时期，原手册第一版在内容和编排上已不能全面反映当前我国分析化学的发展现状。因此，根据广大读者的要求，我们组织了这套《分析化学手册》的修订工作。

在第一版原有 6 个分册的基础上，这次经扩充和修订为以下 10 个分册：

第一分册　基础知识与安全知识<br>
第二分册　化学分析<br>
第三分册　光谱分析<br>
第四分册　电分析化学<br>
第五分册　气相色谱分析<br>
第六分册　液相色谱分析<br>
第七分册　核磁共振波谱分析<br>
第八分册　热分析<br>
第九分册　质谱分析<br>
第十分册　化学计量学

其中第一分册为基础内容，收集了分析工作中常用的基础数据、分析实验室

的安全知识及分析数据的常规处理、计算机应用的基础知识。第十分册所涉及的化学计量学是近些年来发展非常迅速的化学学科的一个分支，与分析化学有着特殊密切的关系，它应用数学和统计学的方法，并引入计算机科学的发展成果，其研究对象几乎涉及分析化学的所有过程，对于设计或选择最优的分析方法，解析大量的化学分析数据以最大限度地获取化学信息等具有普遍的指导意义，因此修订时增加这一部分内容。其他各分册均是按分析方法及所采用的主要仪器类型来划分，大体包括两方面的内容：基础原理、基础数据部分和实际应用部分。

本次修订，在内容上我们着重收录了基础性的理论和发展较为成熟的方法及应用，注意推陈出新，更新有关数据，增补各自领域近些年的新发展新成果，特别是计算机应用、多种分析手段联用技术的发展，以及分析技术应用于生命科学等的内容。

在编排方式上，进一步突出了手册的可查性。各册均编排主题词索引，与目录相互补充。手册中所涉及的名词术语统一采用国家自然科学名词审定委员会发布的标准，计量单位参照国家标准《GB 3100～3102—93·量和单位》的有关规定贯彻执行。其他凡有国家标准的也一律采用相关最新标准。

第二版的重编修订工作得到了我国分析化学界的大力支持，包括11位中国科学院院士在内的近30位知名专家、学者应邀担任了手册修订的编委会成员，全套书的修订出版凝聚着他们大量的心血和期望，在此谨向他们，以及在编写过程中曾给予我们热情支持与帮助的有关院校、科研单位及厂矿企业的专家和同行们，致以衷心的感谢。同时我们也其诚地期待着广大读者的热情关注和批评指正。

《分析化学手册》编委会

1996年6月

# 本分册编写说明

本分册是《分析化学手册》第二版新增加的分册，和其他分册一样，本分册也是一个很重要的分册，因为质谱是近些年来发展很快，应用广泛，是强有力的分析技术。质谱不是光谱，是带电的物质粒子、即离子谱，按照带电粒子、即离子的质量 $m$ 和所带电荷数 $z$ 的比值、即质荷比（$m/z$）所排列的谱，称为质谱（mass spectrum）。和其他物理特性一样，质量也是一种物质特性，不同离子有不同的质量，测定离子的质量便可判断不同的离子。质谱可应用于许多学科领域，根据使用的学科领域不同，可把质谱分成有机质谱、无机质谱和同位素质谱三大类，有机质谱是质谱中的最大分支，不仅应用学科领域广泛、部门多，而且仪器数量很大，从事这项工作的人数也很多。可以这样说，一切与有机化学有关联的学科与部门，诸如生物化学、生命科学、化工、医药、试剂、生化临床、轻工、食品、商检、林业、农药、石油、地质、公安、法检、航天、国防，环境监测、致癌物质检测和兴奋剂检测等，都要装备现代最先进的有机质谱仪器。无机质谱和同位素质谱是质谱中的小分支，前者主要在矿产地质、冶金、半导体材料和原子能工业中应用，后者主要在与放射性同位素有关的部门应用。由于上述情况，本分册主要以质谱学基础和有机质谱为主，书中第一篇对质谱学基础知识、质谱仪器和方法进行了简要介绍，第二篇和第三篇分别主要收载了 2100 个常见一般有机化合物和 900 个天然有机化合物的质谱图，对每个化合物的质谱进行了文字解释，以便读者能够深入了解有机质谱的基本原理和产生各种碎片离子（bragment ion）的裂解方式（bragmentation pattern）。在书末附了化合物分子量及化合物中英文名称索引。

有机质谱学属有机化合物的定性方法之一，它能够测定有机化合物的分子量和分子式，揭示分子离子（molecular ion）和碎片离子、碎片离子和碎片离子之间的生缘关系，以及产生碎片离子的裂解方式与分子结构的关系的规律性，因而有机质谱学（organic mass spectrometry）是一门有机化合物分子结构推导和测定的科学。有机结构的质谱解析是有机质谱分析的高级阶段。要想把质谱使用好，就必须充分发挥有机质谱解析有机结构这项本领，把有机质谱用到绝妙处。

本分册第一篇由华东理工大学苏克曼教授主编，第二篇和第三篇由中国医学科学院药用植物研究所从浦珠研究员主编，全书由从浦珠研究员审阅和修改，梁晓天院士作最后审定，参加第一篇编写工作的还有杜海和俞仲华同志；参加第二篇与第三篇编写工作的还有邹忠梅博士、李立军和杨茉同志。由于质谱分册是第一次出版，错误之处必不可免，盼读者批评指正。

编者<br>1999 年 12 月

# 目　　录

## 第一篇　质谱分析总论

## 第二篇 一般有机化合物的质谱

**第三篇　天然有机化合物的质谱**

# 第一篇　质谱分析总论

## 第一章　绪　　论

### 第一节　质谱发展简史

质谱分析是先将物质离子化，按离子的质荷比分离，然后测量各种离子谱峰的强度而实现分析目的的一种分析方法。质量是物质的固有特征之一，不同的物质有不同的质量谱——质谱，利用这一性质，可以进行定性分析；谱峰强度也与它代表的化合物含量有关，利用这一点，可以进行定量分析。

早期的质谱研究工作是与元素的同位素测定紧密相关的。同位素(Isotope)这个词于1910年第一次使用。第一台质谱仪也是在这一年诞生的。实际上，早在1886年就有人提出了有关同位素的概念。用磁场偏转法分离带电粒子以测定其质量的研究工作也是在1896年取得了成果。这些研究为后来的质谱学工作提供了一定的基础。

1910年，英国剑桥卡文迪许（Cavendish）实验室的汤姆逊（Thomson）研制。第一台现代意义上的质谱仪器。这是一台不能聚焦的抛物线质谱装置。汤姆逊用这台仪器首次发现了同位素的存在。他在分析氖元素时，发现了一个质荷比为22的峰。实验证明它既不是$CO_2$的双电荷离子，也不是放射性衰变产物，而是氖元素的一个同位素。这台质谱仪的诞生，标志着科学研究的一个新领域－质谱学的开创。

汤姆逊的第一台质谱仪，由于没有聚焦功能，分解率较低。通过改进后，这台仪器能够将两个原子质量相差10%的离子分开，即分辨率为10。1919年，一台具有速度聚焦功能的质谱仪由汤姆逊的同事阿斯顿（Aston）研究成功。阿斯顿借鉴了光学理论，将电场和磁场安置成类似于两个光学透镜，使得离子在电场中受到的速度色散作用刚好被其在磁场中的速度色散作用所抵销，最后质量相同而初始速度不同的离子能聚焦在收集器同一处，从而大大提高了仪器的分辨率。由于这台仪器的卓越性能（分辨率130，准确度$10^{-3}$原子质量单位），以致它第一次被人们称为质谱仪（Mass Spectrograph）。阿斯顿在这台仪器上测得了大量元素的新的同位素峰以及定量数据，如他测得氖元素两种同位素（20、22）的丰度比为10∶1，这与氖元素的分子量20.18基本符合。

在此之前，美国芝加哥大学的丹普斯特（Dempster）于1918年研制成功了180°扇形磁场方向聚焦型质谱计。他在这台仪器上独立地发现了几种元素的同位素，并测得许多元素的同位素丰度。这台仪器第一次使用了电测元件作为离子检测器，并通过改变电场或磁场强度的方法来测量不同质量的离子。这台仪器是第一台实际意义上的质谱计(Mass Spectrometer)。它成了以后许多磁场型仪器的原始模型。

1934年诞生的双聚焦质谱仪是质谱学发展的又一个里程碑。在此之前创立的离子光学理论为仪器的研制提供了理论依据。双聚焦仪器大大提高了仪器的分辨率，为精确原子量测定奠定了基础。

应该指出，随着几种双聚焦仪器的出现，质谱仪的分析器部分已达到了比较完善的境地，但当时的质谱学研究仍然限于少数几个实验室中。当然，它也取得了不少成果，如 1933 年有人用 180°磁场型仪器进行 $3\,^{1}H+^{7}Li\rightarrow 2\,^{4}He$ 的核反应实验。这是第一次用实验证明，爱因斯坦的质量-能量关系公式。

第二次世界大战期间，质谱进入了实际应用领域。首先是美国的原子弹制造计划，需要大量的$^{235}U$，使质谱仪进入了军事科学领域。另外石油工业也将质谱用于定性、定量分析。1943 年，第一台商品质谱仪出售给一家石油公司。质谱仪从此进入了工农业生产领域。如汽油分析、人造橡胶、石油精炼过程控制和真空检漏等工作都应用质谱仪器作为分析、检测工具，并证明为一种准确、快速的手段。

50 年代是质谱技术飞速发展的一个时代。在质量分析器方面，高分辨双聚焦仪器性能进一步提高，并出现了四极滤质器（1953 年）、脉冲飞行时间分析器（1955 年）等。离子化手段也增加了。火花离子源和二次离子源也进入实际应用，后来还进行了串联质谱仪研制。特别值得一提的是，气相色谱与质谱联用成功，从而使得质谱在复杂有机混合物分析方面占有了独特的地位。

最近 30 年质谱学在各个方面都获得了极大的发展。新的离子化方法如场致电离（FI）、场解吸电离（FD）、化学电离（CI）、激光离子化、等离子体法（ICP）、快原子轰击法（FAB）和电喷雾电离（ESI）等不断出现。复杂的、高性能的商品仪器不断推出，如离子探针质谱仪、三级四极杆串联质谱仪、四极杆飞行时间串联质谱仪、磁场四极串联质谱仪、磁场飞行时间串联质谱仪、磁场型的串联质谱仪、离子回旋共振-傅里叶变换质谱仪等。液相色谱与质谱联用在近 10 年来有突破性进展，已进入实用阶段。另一方面，低价位、简易型仪器的推出，对扩大和普及质谱分析的应用起了很大的作用。

必须指出，电子计算机是现代质谱仪器不可缺少的一部分。它的主要功能是仪器状态的控制与实验数据处理。很难想象一台没有计算机数据处理系统的色谱-质谱联用仪如何能处理所获得的大量数据，更不必说计算机检索及人工智能谱图解析了。有些技术，如傅里叶变换质谱本身就是建立在快速计算机技术的基础之上的。

在仪器发展的同时，各种与质谱有关的理论研究广泛开展，大大丰富了质谱科学。

## 第二节　质谱分析法的内容

质谱分析法发展到今天，已在许多科学研究及生产领域中起着十分重要的作用。按研究对象来划分，质谱分析大致可分为以下几个分支。

### 一、同位素质谱分析

质谱分析是从同位素分析作为起点的。这方面的工作包括发现元素的新的同位素及测定同位素含量两个方面。早期的质谱分析工作集中于元素的天然同位素发现及丰度测定。这方面数据的积累为确立目前通用的以$^{12}C$ 为基准的原子质量单位体系提供了基础。这是质谱对物理学和化学的一大贡献。目前这方面的分析、研究工作已基本结束，同位素分析集中到特定环境下的同位素含量测定上。

质谱既可分析元素的稳定同位素，也能分析某些放射性同位素；既可测定相对含量，也可测定绝对含量。被分析的样品可以是气体，也可以是液体或固体，还可以进行微区分析。质谱是同位素地质学研究的重要工具。通过测定地质样品（岩石、矿物、化石等）中某些同位

素的含量，可确定其形成年代，为地质学及考古工作提供可靠的信息。

同位素质谱分析在研究宇宙样品的成分及同位素构成的工作中起着十分重要的作用。

用有机质谱仪分析同位素标记化合物是研究有机反应历程以及生物体的新陈代谢机理，特别是人体内的代谢过程的有效方法。

## 二、无机质谱分析

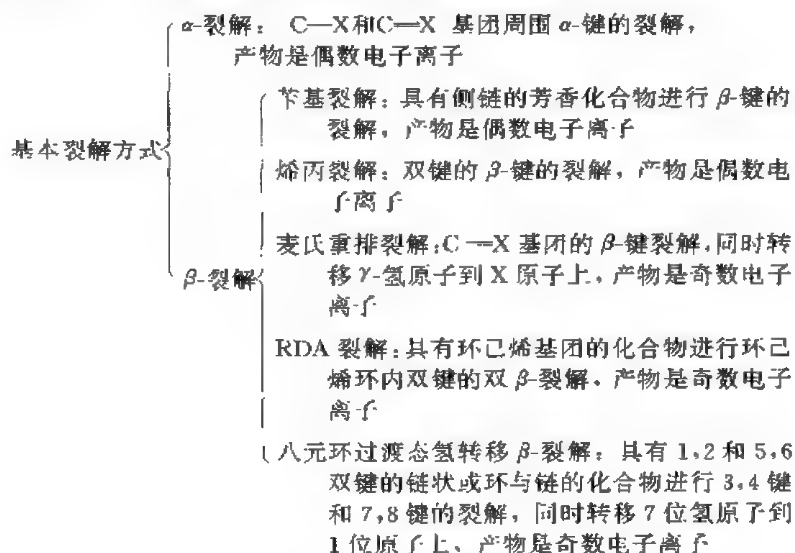
质谱在无机分析中的工作主要包括无机物的定性、定量及材料的表面分析等。用火花源质谱分析法，原则上可测定周期表上从氢到铀的全部元素，检测绝对灵敏度可达（$10^{-12}$～$10^{-13}$）g，分析无机材料中的杂质，灵敏度达 $10^{-9}$级。用质谱法检测某些性质相近的元素，如锆、铪、铌、钽等，得到的数据比其他方法更为可靠。另外，质谱与感应耦合等离子体法（ICP）的联用已获成功，使得元素的检测更加方便有效。

对固体样品进行“立体”分析（包括微区分析、表面分析、纵深分析、逐层分析等）是无机质谱分析的另一个重要领域。专门进行这种分析的设备也越来越完善。二次离子法（SIMS）为此提供了必要的手段。用火花探针法也进行了这方面的工作。

## 三、有机质谱分析

有机质谱学是一门有机化合物分子结构鉴定和测定的科学，有机质谱仪的各种技术无不围绕这项科学开展工作。本手册中的有机质谱图，除了供读者工作中查阅对照外，更主要的是为使读者从中掌握规律性的东西，从而达到读者自己根据图谱解析有机分子结构的目的。

学习和使用质谱最根本的是首先要掌握和遵从有机质谱的基本裂解方式。有机质谱的基本裂解方式粗分有两种，即 α-裂解和 β-裂解，细分 β-裂解又可分为 5 种，即苄基裂解、烯丙裂解、麦氏重排裂解、RDA 裂解和八元环过渡态氢重排 β-裂解，全部共 6 种。这 6 种基本裂解方式是世界有机质谱学家多年来对有机化合物在质谱分析中的各种裂解行为的概括性总结，因而具有普遍意义，在图谱解析中必须坚信和遵守[1]。




上述的 6 种基本裂解方式，其裂解强度大致如下：

苄基裂解＞α-裂解＞麦氏重排裂解、RDA 裂解和八元环过渡态氢转移 β-裂解＞烯丙裂解

这6种基本裂解方式除了烯丙裂解较弱外，其他均较强烈，因而又可把除烯丙裂解以外的其他5种裂解方式所具有的基本结构，称为“定向裂解基团”，这些定向裂解基团主宰着有机化合物分子在质谱中的定向裂解。除了定向裂解基团外，尚有所谓的“次级定向裂解基团”存在，例如，多分支结构、脂环结构、环的张力以及空间位阻（或立体障碍）等结构，加上较弱的烯丙结构也是5种。这5种基团在无定向裂解基团存在时，也能主宰有机分子在质谱中的裂解。这些基团引起的裂解较弱，所以不把它们看成是有机质谱的基本裂解方式。

在有机质谱中，除有基本裂解方式外，尚有各结构类型化合物的类型裂解方式，即相同结构类型的有机分子具有相同的类型裂解方式；不同结构类型的有机分子具有不同的类型裂解方式。各种类型裂解方式都是建立在基本裂解方式的基础之上的，人们不能脱离基本裂解方式来讨论或任意写出各种类型裂解方式。

有机质谱分析虽起步较晚，但发展十分迅速，它已成为当前质谱学研究中的主要分支，是有机化合物结构与成分分析的主要工具。它与核磁共振波谱、红外吸收光谱、紫外吸收光谱一起被称为有机结构分析的“四大谱”。而且它提供了有机化合物最直观的特征信息，即分子量及官能团碎片结构信息。在某些条件下，这些信息足以确定一个有机化合物的结构。在高分辨条件下，将质谱信号通过计算机运算，可以获知其元素组成。因此，质谱仪还具有元素分析的功能。质谱已被广泛应用于各种有机化合物的结构分析。

由于与分离型仪器（气相色谱仪、液相色谱仪）联用的成功，质谱已成为复杂混合物成分分析的最有效工具。这些混合物包括天然产物、食品、药物、代谢产物、污染物等等。它们的组分可多至数百个甚至上千个，含量也可千差万别。用别的方法分析这类样品所耗费的时间为人们难以承受，有时则根本不可能进行。而用色谱-质谱联用法则有可能在较短的时间内对这些组分进行定性分析。结合裂解方法，色-质联用还可分析高分子样品的成分。

石油族组分的定量分析是有机质谱分析的又一个重要方面。石油工业界用这方面的数据来评价石油及其产品的品质。

有机质谱法应用于生物化学、生物医学领域的研究工作已成为当前质谱学发展的热点。用质谱分析糖、核酸、多肽、蛋白质方面的许多成功的研究工作都标志着它作为一种生化分析方法将占据重要的地位。其他方面的进展包括大分子量生物样品的直接质谱分析及微量甚至痕量样品的质谱分析，后者在法庭科学中起着重要作用。用质谱进行临床医学研究也取得了成果。

## 第三节　质谱名词与术语

### 一、质谱仪器与原理

**离子源**(ion source)　质谱仪器中使样品电离生成离子的部件。

**出现电位**(appearance potential)　由给定分子产生某一特定离子，并伴有一定中性碎片出现所需的能量。

**电离电位**(ionization potential)　给定分子电离产生特定离子所需的能量，是特殊情况下的出现电位。

**电离效率曲线**(ionization efficiency curve)　选定离子的离子流强度随提供的能量大小变化的曲线。

**质量分析器**(mass analyzer) 质谱仪器中使离子按其质荷比大小进行分离的部件。

**质谱基本方程**(equation for mass spectrometer) 研究磁偏转质谱仪器推导出的反映离子运动状态的基本方程：

$$m/Z=\frac{H^2R^2}{2V} \tag{1-1}$$

式中 $m/Z$ —— 离子质荷比；

$H$ —— 磁场强度；

$R$ —— 离子运动的曲率半径；

$V$ —— 加速电位。

(这虽然是一个适合于磁场偏转型质谱仪器的方程式，但因历史原因，通常称之为质谱方程或质谱基本方程。)

**质量色散**(mass scatter) 质量色散是描述质量分析器对不同离子分离效果的一个参数。由质量差 $\Delta M$ 所引起的两个离子被分开的距离 $D$ 被定义为质量色散。

**方向聚焦**(direction-focusing) 有一个小发散角的同一质荷比的离子束被会聚在一起称为方向聚焦。磁场具有方向聚焦的作用。

**能量聚焦**(energy-focusing) 将质量相同但能量（速度）不同的离子会聚到一起称为能量聚焦。

**单聚焦质谱仪**(single-focusing spectrometer) 质量分析器仅有磁场构成，只能起方向聚焦作用的质谱仪器。

**双聚焦**(double-focusing) 指既实现方向聚焦，又实现能量聚焦。

**离子检测器**(ion detector) 质谱仪器中检测离子丰度的部件。

**质量歧视效应**(mass discrimination effects) 质谱仪器中的一些部件，如离子检测器，对不同质量的离子产生不同响应的现象。

**分辨率**(resolution, $R$) 在给定样品的条件下，仪器对相邻两个质谱峰的区分能力。相邻等高的两个峰，其峰谷不大于峰高的10%时，就定义为可以区分。分辨率 $R$ 的表示法是峰谷为峰高的10%时，两峰质量的平均值与它们质量差的比值，即 $R=\frac{M}{\Delta M}$，式中 $M$ 为两峰质量的平均值，$\Delta M$ 为两峰质量差。

**灵敏度**(sensitivity) 灵敏度是质谱仪器对样品量感测能力的评定指标，是指在规定条件下，对选定化合物产生的某一质谱峰，仪器对单位样品所产生的响应值。

**质量范围**(mass range) 质量范围是评定质谱仪器性能的参数之一。它描述仪器所能测量的最轻和最重离子之间的质量范围。

**单分子分解**(unimolecular decompsitions) 质谱离子源中的样品蒸气压通常低到足以忽略分子与分子、分子与离子等发生碰撞反应的程度，所以质谱反应属于单分子分解反应。

**离子-分子反应**(ion-molecule reaction) 在化学电离等高压离子源中，已经电离了的分子(即离子)与尚未电离的分子有较多的碰撞机会，因此发生离子-分子反应。在反应中分子因和离子之间发生质子交换或电荷交换而被电离。

## 二、质谱图和质谱中的离子

**质谱图**(mass spectrum, ns) 以检测器检测到的离子信号强度为纵坐标，离子质荷比为横坐标所作的条状图（见图1-1）。

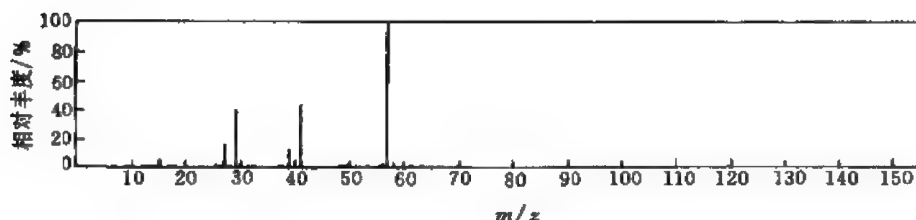



图 1-1 质谱图

**质荷比**(mass charge ratio，$m/Z$) 离子质量（以相对原子量单位计）与它所带电荷（以电子电量为单位计）的比值，写作 $m/Z$ 或 $m/e$。

**峰**(peaks) 质谱图中的离子信号通常称为离子峰或简称峰。

**离子丰度**(abundance of ions) 检测器检测到的离子信号强度。

**离子相对丰度**(relative abundance of ions) 以质谱图中指定质荷比范围内最强峰为100%，其他离子峰对其归一化所得的强度。现在，标准质谱图均以离子相对丰度值为纵坐标。

**基峰**(base peak) 在质谱图中，指定质荷比范围内强度最大的离子峰称作基峰，其相对丰度为 100%。

**分子离子**(molecular ion，$M^{\cdot}$) 分子失去一个电子生成的离子。它既是一个正离子，又是一个游离基，用 $M^{\overset{+}{\cdot}}$ 表示。分子离子的质荷比等于分子量。

**准分子离子**(quasi-molecular ion) 指与分子存在简单关系的离子，通过它也可以确定分子量。例如分子得到或失去一个氢生成的 $[M+H]^+$ 或 $[M-H]^+$ 就是最常见的准分子离子。

**碎片离子**(fragment ions) 分子离子在离子源中经一级或多级裂解生成的产物离子。

**同位素离子**(isotopic ions) 由元素的重同位素构成的离子称为同位素离子。它们在质谱图中总是出现在相应的分子离子或碎片离子的右侧（即质荷比较大的一侧）。

**亚稳离子**(metastable ions) 亚稳离子是指那些在离开离子源之后，到达检测器之前这一区域中发生裂解反应的离子。它们一般呈现为很弱的宽峰，出现在非整数质量处。

**多电荷离子**(multiply-charged ions) 带有两个甚至两个以上电荷的离子。它们时常具有非整数质荷比，因而出现在质谱图的分数质量上。最常见的是双电荷离子。

**负离子**(negative ions) 带负电荷的离子，只在负离子质谱中才能被检测。

**本底**(back ground) 在与分析样品相同的条件下，不送入样品时所检测到的质谱信号。亦可称本底质谱。

**总离子流图**(total ions current，TIC) 在选定的质量范围内，所有离子强度的总和对时间或扫描次数所作的图（见图 1-2）。在色谱-质谱联用时，TIC 相当于色谱图。

**质量色谱图**(mass chromatograph，MC) 指定某一质量（或质荷比）的离子其强度对时间或扫描号所作的图（见图 1-2）。

**奇电子离子**(odd-electron ions，OE) 带有未成对电子的离子称为奇电子离子。它们是游离基正离子。通常用“·”表示游离基，用“$\overset{+}{\cdot}$”表示游离基正离子，例 $CH_4^{\overset{+}{\cdot}}$。

**偶电子离子**(even-electron ions，EE) 仅带有成对电子的离子称为偶电子离子。

**重排离子**(rearrangement ions) 由原子或基团重排或转位而生成的碎片离子。

**母离子**(parent ions) 在任一反应中发生裂解的离子。分子离子在裂解反应中总是母离子。

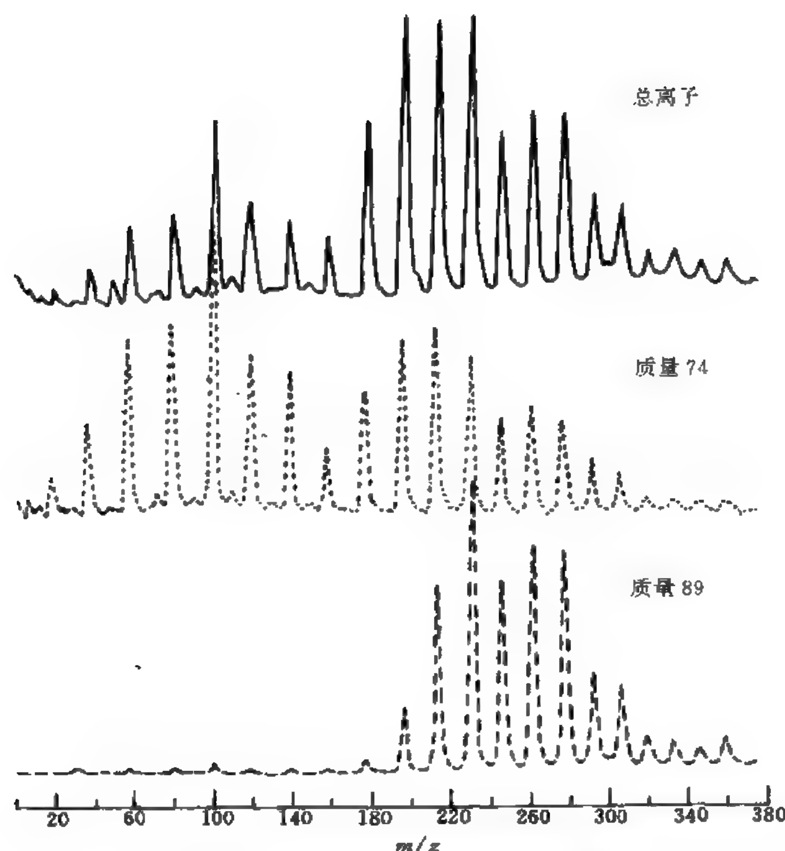



图 1-2 质谱总离子流图和质量色谱图

**子离子**(daughter ions) 在任一裂解反应中生成的离子。

## 三、质谱分析方法与技术

**精确质量测定**(exact mass measurement) 利用高分辨率的质谱仪器，精确测定离子的质量以确定离子元素（同位素）组成的方法。其原理如下：相对于标准的$^{12}C$质量(12.00000000)，其他每一个元素的同位素都不是整数质量，它们具有唯一的，特征的"质量亏损"，例如$^{16}O$实际质量为15.99491475。离子的质量则包含了组成元素原子的总的"质量亏损"。所以，由离子的精确质量可以推算出该离子的元素和同位素组成。

**原子质量精测**(exact determination of atomic mass) 用质谱精确测量同位素的原子质量。是现行原子质量测定中的重要方法，可精确到小数点后6～8位。同位素精确的原子量值对原子物理原子核物理有重要意义。

**峰匹配法**(peak matching) 峰匹配法是一种广泛使用的获得离子精确质量的实验方法。它是利用精确测定加速电压比值来得到离子精确质量。根据质谱基本方程（式1-1），当$H$、$R$固定不变时，离子质量（质荷比）与加速电压成反比，即$m_1v_1=m_2v_2$。如果$m_1$为已知精确质量的参考峰，通过实验求得加速电压比$v_1/v_2$，就能得到$m_2$的精确质量值。

**气相色谱-质谱联用**(gas chromatograph-mass spectrometer，GC-MS) 指气相色谱仪和质谱仪的在线联用技术。可用于混合物的快速分离与定性。其中的色谱作为质谱的特殊进样器，

利用它对混合物的强有力的分离能力，使混合物分离成各个单一组分后按时间顺序依次进入质谱离子源，获得各组分的质谱图以便确定结构。

**液相色谱-质谱联用**(liquid chromatograph-mass spectrometer，LC-MS)　指高效液相色谱仪与质谱仪的在线联用。与GC-MS类似，液相色谱作为质谱的特殊进样器。与GC-MS的差别是LC-MS适合于热不稳定、难挥发和大分子类混合物的快速分离和鉴定。

**接口**(interface)　用于协调联用的两种仪器的输出和输入状态的硬件设备。例如，用于GC-MS的接口必须协调气相色谱和质谱工作气压相差8个数量级的矛盾，即除去色谱柱流出的大量载气，使其不至于破坏质谱离子源的高真空，同时又能将样品传送到质谱离子源中。

**质谱-质谱联用**(MS-MS)　指质谱仪与质谱仪的在线联用。其中，第一个质谱仪用于混合物分离，第二个质谱仪利用二次质谱鉴定各组分。因此，MS-MS联用也称作“质量分离-质谱鉴定”技术。在MS-MS系统中，通常离子源和离子检测器都只有一个，而质量分析器有两个或两个以上。两个质量分析器之间配有碰撞室，用于产生二次质谱。

**软电离技术**(soft ionization)　化学电离、场致电离等低能量电离方式的总称。

**同位素稀释法**(isotope dilution technique)　利用质谱丰度测量来定量求得样品中某一同位素或某一元素的原子数目（或含量）的方法。该方法的基本原理为：把一个已知丰度和重量的同位素稀释剂加入样品中均匀混合，测定样品混合前后丰度变化。根据稀释剂的丰度和重量，可以求出样品中某个含量极低的元素重量或原子数目。

**火花源杂质分析**(analysis by spark source)　这是高纯材料中微量杂质测定的重要方法之一。利用对各元素普遍有效的，且灵敏度相近的火花源电离过程，实现多元素同时检测。选择适当的同位素峰作为待测元素的特征谱线，其强度代表该元素含量。直接利用特征谱线强度可得到半定量结果。定量分析时还应考虑质谱过程中的质量歧视效应，需使用相对灵敏度因子或相对灵敏度系数。

**相对灵敏度系数**(relative sensitivity coefficient)　质谱定量分析时，必须考虑待测物质电离几率、检测器响应等的差异，因此引入相对灵敏度系数的概念。设某标准样品中，$i$元素和$s$元素的实际百分含量之比为$(c_i/c_s)_{真}$，实验测得的比值为$(c_i/c_s)_{测}$，则相对灵敏度系数为

$$S_{is}=\frac{(c_i/c_s)_{测}}{(c_i/c_s)_{真}} \tag{1-2}$$

**相对灵敏度因子**(relative sensitivity factor)　质谱定量分析时，如果只考虑电离几率差异，上述相对灵敏度系数$S_{is}$就称作相对灵敏度因子。

**选择离子检测**(selected ion monitoring)　选择离子检测技术是混合物进行定量分析的一种常用方法。选择能够表征该成分的一个质谱峰进行检测，叫做单离子检测(SID)，选择多个质谱峰进行检测，叫做多离子检测(MID)。这种方法的灵敏度高于常规方法，多用于痕量成分的测定。

# 第二章　质谱仪器

## 第一节　质谱仪器的基本结构和分类

一台质谱仪的分析系统一般由四个部分组成，如图 2-1 所示。进样系统按电离方式的需要，将样品无分馏地送入离子源的适当部位。离子源是用来使样品分子或原子电离生成离子的装置，除了使样品电离外，离子源还必须使生成的离子会聚成有一定能量和几何形状的离子束后引出。质量分析器是利用电磁场（包括磁场、磁场与电场组合、高频电场、高频脉冲电场等）的作用将来自离子源的离子束中不同质荷比的离子按空间位置、时间先后或运动轨道稳定与否等形式分离的装置。检测器是用来接收、检测和记录被分离后的离子信号的装置。样品由进样装置导入离子源，在离子源中被电离成正离子或负离子，离子按质荷比大小由质量分析器分离后，被检测系统接收并记录而获得质谱图。




图 2-1　质谱仪分析系统的基本组成

一台完整的质谱仪器，除了分析系统之外还有电学系统和真空系统。电学系统为质谱仪器的每一个部件提供电源和控制电路。真空系统提供和维持质谱仪器正常工作所需要的高真空，通常在 $10^{-4}$～$10^{-5}$Pa。另外，现代质谱仪器均配有计算机数据处理系统，用以快速、高效地计算和处理从质谱仪器中获得的大量数据。随着计算机技术的飞速发展，计算机也愈来愈多地承担起仪器控制的任务，使质谱仪器的控制和操作的自动化程度大大提高。

质谱分析的应用很广，适用不同分析目的和要求的质谱仪器种类繁多。仪器的分类问题比较复杂，没有一个统一标准。从不同的出发点可以进行不同的分类

国际上曾经有质谱仪（Mass Spectrograph）和质谱计（Mass Spectrometer）之分。两者是根据检测器不同而划分的。质谱仪用照相法记录分析结果，质谱计则用电学方法检测离子。由于这两者工作原理相同，用途也相同，而且有的仪器同时采用两种检测方法，因此很难区分。随着电测技术的成熟，大部分仪器采用了电测法，并与电子计算机配套。所以 Mass Spectrograph 这个词用得越来越少了。我国质谱学工作者习惯上统称各种类型的质谱仪器为质谱仪，只是在特定场合才作区分。

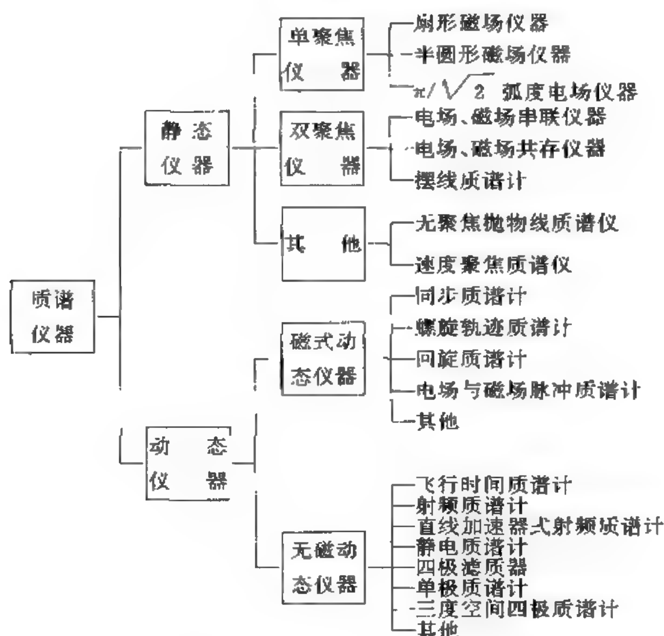
根据仪器的用途，可将质谱仪器分为有机质谱仪、无机质谱仪和同位素质谱仪三种。根据不同的分析对象，对仪器的某些部分作特殊的设计以满足各自的要求。如火花离子源主要用于无机物的分析；色-质联用仪一般认为是有机质谱仪；而同位素分析时，检测器用双接收器就比较方便。当然三者之间并无十分严格的区别。而且现代仪器的功能也越来越多样化，适合各种需要，使这种差别更不明显了。

另一种分类方法是根据仪器的质量分析器的类型区分。这种分类法将仪器分为静态仪器和动态仪器两大类。静态仪器的质量分析器采用稳定磁场，按空间位置把不同质荷比的离子分开。动态仪器则用变化的电磁场构成质量分析器，按时间或空间分离不同质荷比的离子。

在质谱仪器发展历史上，曾经有过很多种类的质谱仪。表 2-1 基本上总结了各种不同类型

的质谱仪。但现在由质谱仪器公司提供的商品质谱分析仪器只有双聚焦磁场型、四极滤质器型、傅里叶变换回旋共振型和飞行时间质谱型 4 种。它们各有优点和缺点。磁场型双聚焦质谱计能达到较高的分辨率，可以用来作离子的精密质量测定；四极滤质器的优势在于结构非常简单，具有小型、低价格的特征；傅里叶变换离子回旋共振质谱比扫描型质谱具有更高的灵敏度和分辨率，但价格昂贵；飞行时间质谱计的最大特点是检测离子的质量数没有上限，适用于大分子化合物的分析。了解各类仪器的特点，并根据应用目的进行选择是一项重要的原则。

**表 2-1　质谱仪器的分类**




## 第二节　离　子　源

离子源是质谱仪器最主要的组成部件之一，其作用是使被分析的物质电离成为离子，并将离子会聚成有一定能量和一定几何形状的离子束。由于被分析物质的多样性和分析要求的差异，物质电离的方法和原理也各不相同。在质谱分析中，常用的电离方法有电子轰击、离子轰击、原子轰击、真空放电、表面电离、场致电离、化学电离和光致电离等。各种电离方法是通过对应的各种离子源来实现的，不同离子源的工作原理、组成结构各不相同。作为质谱仪器的一个重要部分，离子源的性能直接影响质谱仪器的主要技术指标。因此，不论何种离子源都必须满足以下一些要求：① 产生的离子流稳定性高，强度能满足测量精度；② 离子束的能量和方向分散小；③ 记忆效应小；④ 质量歧视效应小；⑤ 工作压强范围宽；⑥ 样品和离子的利用率高。

### 一、电子轰击型离子源

利用具有一定能量的电子束使气态的样品分子或原子电离的离子源称为电子轰击离子源（Electron Impact Ion Source，简称 EI）。电子轰击离子源能电离气体、挥发性化合物和金属蒸气。因其结构简单、电离效率高、通用性强、性能稳定、操作方便，是质谱仪器中广泛采用

的电离源。尽管为了适应不同样品电离的需要，各种新型离子源不断产生，但电子轰击源仍不失为一个基本装置广泛配置在商品有机质谱、气体质谱和同位素质谱仪中。应该特别指出的是电子轰击源是最早用于有机质谱仪的一种离子源。电子轰击质谱能提供有机化合物最丰富的结构信息，有较好的重复性。通过对单分子裂解规律的研究，已总结了较完整的谱图解析方法，并积累了数万个化合物的标准谱图。因此，电子轰击离子源是有机化合物结构分析的常规工具。

电子轰击离子源一般由电离盒、灯丝（或称阴极）、栅极、电子收集极、狭缝、永久磁铁、电离盒加热器、热电偶以及一套离子光学系统（或称透镜系统，包括推斥极、引出极、聚焦极、Z 向偏转极等）组成（见图 2-2）。

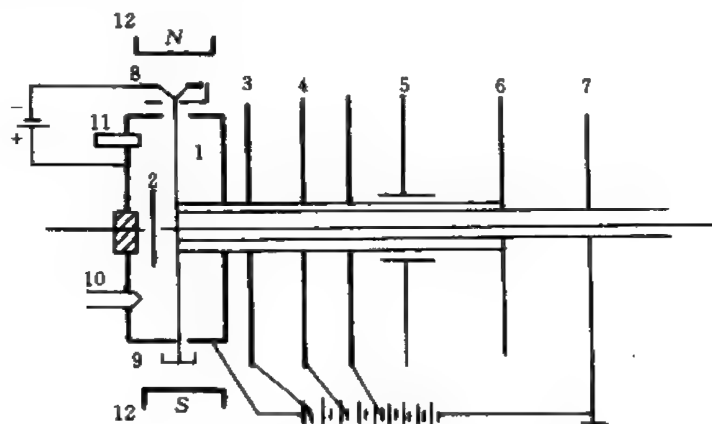



图 2-2　电子轰击型离子源示意图

1—电离盒；2—推斥极；3—引出极；4—聚焦极；5—Z 向偏转极；6—总离子流检测极；7—主狭缝；8—灯丝；9—电子收集极；10—电离盒加热器；11—热电偶；12—永久磁铁

灯丝通常用钨丝或铼丝制成。在高真空条件下，当电流通过阴极时，灯丝温度高达2000℃左右，炽热的灯丝发射出电子。电子在电离电压（即加在电离盒和灯丝上的电压差）下加速，获得能量，并经栅极聚焦成束，经电子入射口进入电离盒。在电离盒中电子与气态的样品分子或原子相互作用，当电子能量高于样品的离子化电位时，样品分子或原子发生电离。永久磁铁产生的磁场使电子在电离盒内作螺旋运动，增加了电子与气态分子或原子之间作用的几率，从而提高电离效率。穿过电离盒的电子被电子收集极收集。离子在电离盒中一旦形成，就立即在推斥极和引出极作用下被拉出电离盒。聚焦极和 Z 向偏转极使离子聚焦成束。在检测正离子时，电离盒加数千伏的正高压，推斥极电位稍高于电离盒的电位；如检测负离子，则电离盒加负高压。狭缝通常接地。因此，电离盒和狭缝之间的电压差等于电离盒上所加电压，这一电压称为加速电压（Accelerating Voltage）。单电荷离子在电离盒和狭缝之间的加速电场中获得电势能，然后转化为动能，并以一定速度进入质量分析器。

根据被分析样品的性质，电离盒加热器加热并维持电离盒在适当的温度范围内。热电偶用于测温和控温。

在电子轰击源中，被测物质的分子（或原子）或是失去价电子生成正离子：



$$\mathrm{M+e \longrightarrow M^{+\cdot}+2e}$$

或是捕获电子生成负离子：



$$\mathrm{M+e \longrightarrow M^{-\cdot}}$$

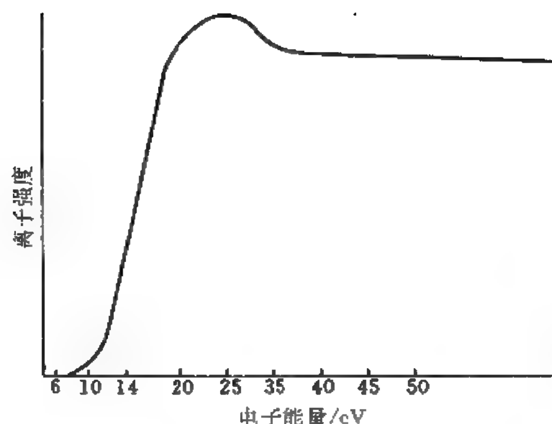


图 2-3 吡啶分子电离效率曲线

一般情况下，生成的正离子是负离子的 $10^4$ 倍。如果不特别指出，常规质谱只研究正离子。轰击电子的能量至少应等于被测物质的电离电位，才能使被测物质电离生成正离子。元素周期表中各元素的电离电位在（3～25）eV（电子伏特）之间，其中绝大部分低于 15eV；氦（He）的电离电位最高，为 24.6eV，有机化合物分子的电离电位一般在（7～15）eV。如果轰击电子能量正好等于被测物质的电离电位，必须使电子的所有能量全部转移给被测物质，方能使其电离。实际上能获得电子所有能量的分子或原子数量相当有限，此时电离效率很低，提高轰击电子的能量有利于增加电离效率。以所得到的离子强度对电子能量作图，可得电离效率曲线。图 2-3 是吡啶分子电离效率曲线，曲线的起点即为吡啶的电离电位。随电子能量升高，电离效率急剧上升，但当电子能量超过 30eV 之后，曲线渐趋水平。为了获得可重复的质谱图，轰击电子能量一般为 70eV，但较高的电子能量可使分子离子上的剩余能量大于分子中某些键的键能，因而使分子离子发生裂解。为了控制碎片离子的数量，增加分子离子峰的强度，可使用较低的电离电压。一般仪器的电离电压在（5～100）V 范围内可调。

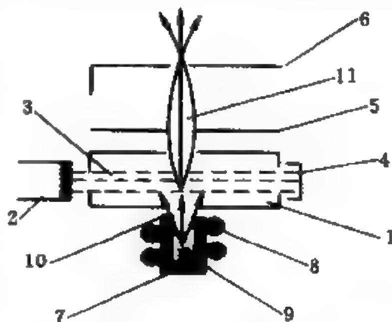


图 2-4 炉状离子源简图
1—电离室；2—灯丝；3—电子束；4—电子收集极；5—引出极；6—主狭缝；7—炉；8—加热丝；9—样品；10—样品蒸气；11—离子束

电子轰击源的一个主要缺点是固、液态样品须汽化进入离子源，因此不适合于难挥发的样品和热稳定性差的样品。炉状离子源和克努曾室离子源是为了解决难挥发样品进样而对电子轰击源进行的改进。这两种源的基本结构与一般的电子轰击源相同，但样品是在电离室附近气化的。炉状源在电离室旁边或内部装一小型电炉，炉温可达 1000℃，难挥发样品在高温下蒸发，并很快到达电离区电离（图 2-4）。克努曾室离子源则是将样品置放在石墨或其他材料的坩埚中，用电阻丝或电子轰击等办法加热，使坩埚升温，最高可达2700℃。样品蒸发后，分子以克努曾扩散形式进入电离室。

## 二、离子轰击型离子源

### （一）概述

具有一定能量的初级离子束轰击样品靶引起溅射，利用这种效应做成的质谱离子源统称作离子轰击型离子源。离子轰击时得到的溅射产物一部分是离子，它们可以直接利用，经透镜系统、质量分析器获得表征靶表面成分的质谱。这种方法称作二次离子质谱 SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry)。溅射的另一部分产物是中性粒子，用适当的方式将这部分中性粒子电离，然后进行质量分析，同样能够得到样品靶表面的组成情况。这种方法叫做溅射中性粒子质谱 SNMS（Sputtered Neutrals Mass Spectrometry）或二次中性粒子质谱 (Secondary Neutrals Mass Spectrometry)，这是新近发展起来的一种表面分析技术。离子轰击

样品靶时还发生一些其他的物理过程，有的也可用于表面分析，但不属于质谱范围，所以不作介绍。

离子轰击型源在固体表面和薄层分析中极为有用。初级离子能够通过透镜系统会聚成细束，在样品靶上产生直径为微米级的束斑，通过束扫描能进行表面微区分析；利用束的剥蚀则可以做深度分布分析，深度分辨可达1～2个原子距离。离子轰击型源在有机化合物结构分析方面的应用最近也有较大发展。

**（二）基本原理和仪器结构**

1．溅射过程及溅射电离的机理

一个几千电子伏能量的离子束（初级离子）和固体表面碰撞时，初级离子和固体晶格粒子相互作用导致的一些过程如图2-5所示。一部分初级离子被表面原子散射了，另一部分入射到固体中，经过一系列碰撞后，将能量传递给晶格。获得一定能量的晶格粒子反弹发生二级、三级碰撞，使其中一些从靶表面向真空发射，即溅射。溅射出来的晶格粒子大部分是中性的，只有一部分是二次离子——正离子或负离子。

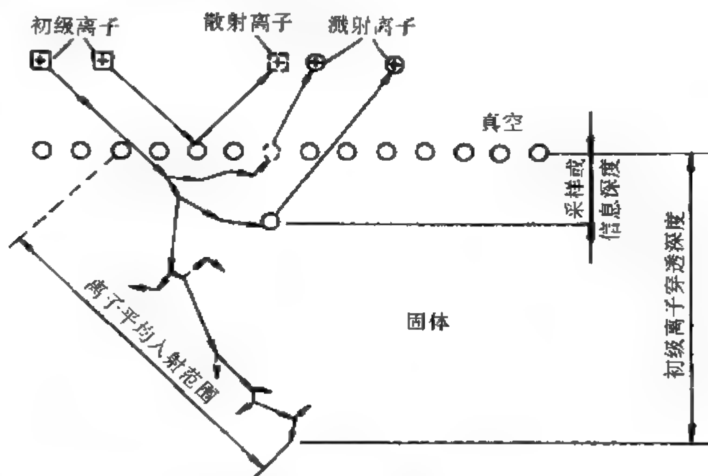



图2-5 溅射电离过程解释

关于二次离子产生的机理，有许多学者进行了研究，C. A. Evans的综述认为有两种过程导致二次离子产生。一种是“动力学”过程。连级碰撞的结果使电中性的晶格粒子发射到真空中，其中一部分处于亚稳激发态，它们在固体表面附近将价电子转移到固体导带顶端而电离。另一种是“化学”过程，认为在样品靶中存在化学反应物质，比如氧，由于氧的高电子亲和势减少了自由导带电子数目，这就降低了在固体中生成的二次离子的中和几率，允许它们以正离子发射。反应物质可能是固体中本来就存在的，也可以是以一定的方式加入体系的。在这两个过程中，“化学”过程起主导作用。

2．SIMS源的结构

SIMS源的基本结构如图2-6所示。一次离子源产生初级离子，初级离子经过一系列透镜、狭缝，加速聚焦成直径为几微米至几十微米的离子束，轰击在样品靶上。溅射出的二次离子经过另一组透镜加速、聚焦进入质量分析器。

二次离子质谱是应用广泛的表面分析技术之一，也是难挥发和热不稳定的生物有机分子结构分析的一种新技术。但是，由于二次离子溅射产率一方面受样品表面化学环境的影响（基体效应），一方面受被测样品种类的影响，定量分析很困难。下面叙述的二次中性粒子质

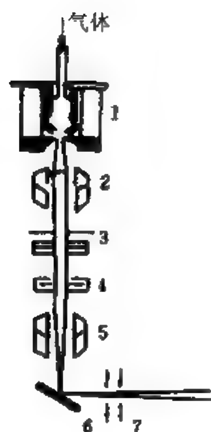



图 2-6 SIMS 离子源结构示意图
1—一次离子源；2—束控制板；3—聚光镜；4—物镜；5—束偏转板；6—样品靶；7—二次离子透镜

谱则可弥补这一不足。

3. SNMS 源的结构

SNMS 和 SIMS 的区别在于它是利用溅射产生的中性粒子进行分析的。由于质谱仪器只对离子有响应，因此在质量分析器前必须安装一个中性粒子电离装置，通常称为后电离装置。这是 SNMS 的关键部件。可以用电子碰撞、脉冲激光或气体放电等方式使中性粒子离解。

根据初级离子来源不同，SNMS 的离子源可以分成直接式和分立式两种。在直接式中，轰击样品靶的初级离子来自于后电离装置。如，西德 Leybold-Heraeus 公司生产的 SNMS 仪器［见图 2-7 (a)］使用一个惰性气体高频等离子体作后电离装置。在装置中除产生大量电子外，还有等量的$Ar^+$存在。当靶和等离子体之间加一定的电压，且靶的电压低于等离子体时，$Ar^+$就能用作初级离子。如果外加一个产生初级离子的一次离子源，就是分立式，见图 2-7 (b)。在分立式离子源中，样品靶的电位高于等离子体。为了防止溅射产生的二次离子进入后电离装置干扰分析结果，在样品和后电离室之间常加电栅网。直接式的优点是能使用均匀的、高电流密度的一次离子流，适合于做高分辨深度分布分析。分立式可以独立地调节初级离子束的能量和束流，适合于作不均匀样品的微区分析。图中 $L_1$、$L_2$ 为两个（离子）透镜。

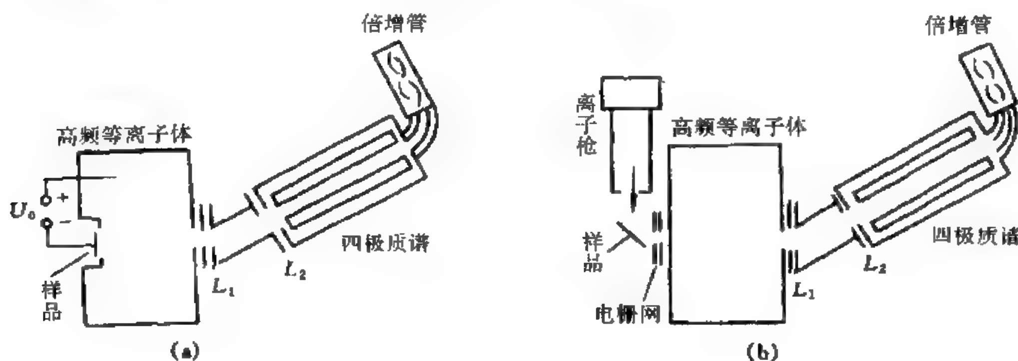



图 2-7 SNMS 谱仪示意图
(a) 直接式；(b) 分立式

与 SIMS 相比，SNMS 的优点是：① 由于溅射和电离过程分开，其信号强度不受基体效应影响；② 溅射产物中，中性粒子的量大大超过二次离子，因此 SNMS 有更高的灵敏度，加之各种元素几乎有相同的溅射产率，所以 SNMS 特别适合于定量分析。

## 三、原子轰击型离子源

与离子轰击型离子源相似，原子轰击型离子源也是利用溅射使样品电离的，所不同的是用于轰击的粒子是快速的中性原子，因此原子轰击型离子源一般称为快原子轰击源 FAB(Fast Atom Bombardment Source)。

快原子轰击源是 80 年代发展起来的一种新技术。由于电离在室温下进行和不要求样品气化，这种技术特别适合于分析高极性、大分子量、难挥发和热稳定性差的样品。与场解吸电

离（FD）相比，快原子轰击具有操作方便、灵敏度高、能在较长时间里获得稳定的离子流、便于进行高分辨测试等优点。因此得到迅速发展，成为生物化学研究领域中的一个重要工具。快原子轰击质谱不仅有强的分子离子或准分子离子峰，而且有较多的碎片离子；不仅能得到正离子谱，而且还可以得到灵敏度相当高的负离子质谱，在结构分析中能提供较为丰富的信息。这一技术的不足之处主要是：① 甘油或其他基质（matrix）在低于400的质量范围内产生许多干扰峰，使样品峰很难辨认；② 对于非极性化合物，灵敏度明显下降；③ 易造成离子源污染。

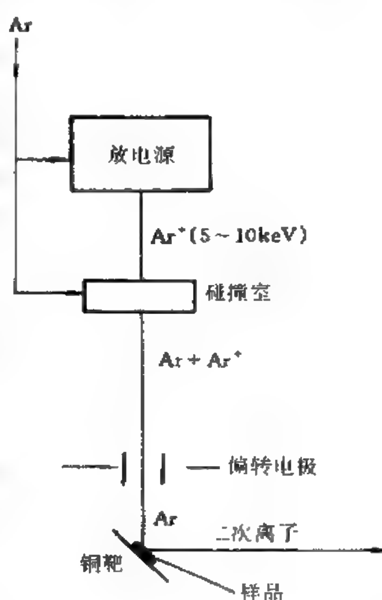


图 2-8 快原子轰击源结构示意图

图 2-8 是快原子轰击源的结构示意图。在放电源中，氩气被电离为$Ar^+$，经过一个加速场，$Ar^+$具有 5～10keV 的能量，快速的$Ar^+$进入一个充有（0.01～0.1）Pa 氩气的碰撞室，与“静止”的 Ar 原子碰撞，发生电荷交换。即

$Ar^+$（快速）＋Ar（“静止”）→Ar（快速）＋$Ar^+$（“静止”）生成的快速 Ar 原子保持了原来$Ar^+$的方向和大部分能量，从碰撞室射出，轰击涂敷在铜靶（或银靶）上的样品，由样品中直接轰击出二次离子。二次离子经加速、聚焦后进入质量分析器。在射出碰撞室的快原子中还夹杂有$Ar^+$，在碰撞室和靶之间设置的偏转极可以将$Ar^+$偏转掉，仅使 Ar 原子轰击样品。氙气（Xe）、氦气（He）等其他惰性气体的原子也可用作轰击粒子。

如果固体样品直接涂在靶上，在快原子轰击到的小区域内，样品表面被破坏，使离子流不能维持较长时间。因此，通常先将样品溶于称为基质的低挥发性液体中，再涂到靶上。基质的流动性使样品不断补充到轰击区域。常用的基质有甘油、硫代甘油等。

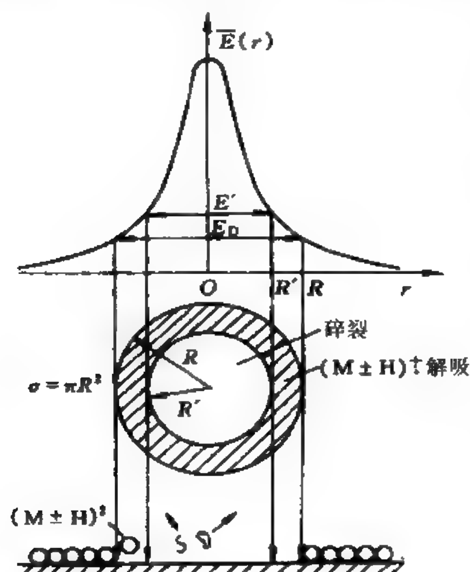


图 2-9 激发区的平均能量 E分布图

在快原子轰击电离的机理研究中，提出了“前体模型”（Precursor modle）论点，其要点如下：

（1）在初级粒子轰击之前，二次离子的前体就已经在靶的表面上存在了。

（2）当初级粒子轰击样品靶时，二次离子很快获得动能并以极快的速度（$<10^{-12}$s）发射。

（3）根据电荷守恒的一般原理，二次离子的前体从靶表面分离时倾向于正、负电荷相等，即正、负离子以同等的几率发射。

（4）如较大的能量传递给二次离子的前体，将导致其裂解。

当初级粒子轰击靶时，在靶上以轰击点为中心的一个小区域内产生一个激发区，初级粒子传递给激发区的能量分布可用图 2-9 定性描述，平均能量 $E$是距离 $r$ 的函数。在轰击点附近，传递的能量大，溅射产生碎片离子。在离轰击点稍远的地点（图中环状阴影部分），

溅射产物为分子离子。离轰击点更远的区域，由于$E$很小，不引起溅射。

前体模型能很好地解释实验结果，但总体来说，关于二次离子产生的机理研究远远不如快原子轰击技术在应用方面的发展那么迅速。

## 四、放电型离子源

放电型离子源是利用两个电极之间的真空击穿来产生离子的。在真空条件下，改变两个电极间的电压$V_G$，会引起极间电流$I_G$的变化。两者之间的关系可以用图2-10中的$V_G$—$I_G$曲线来描述。当极间电压$V_G$增加到$10^4$伏左右时，两极间出现预击穿电流，其强度约为1mA。这个阶段称为预击穿区域(1)，在这个区域中过程是可逆的；当电压继续增加到某一点时，由于多种效应使荷电粒子增殖，产生"雪崩"，即火花击穿（2）。这时$V_G$突然下降，$I_G$急剧上升，这是一个不可逆过程；如果外部电路的阻抗较低，储备了足够的能量，便导致弧光放电区域(3)，此时极间电压下降到接近蒸气的电离电位。利用火花击穿或弧光放电现象可以制成真空放电源。

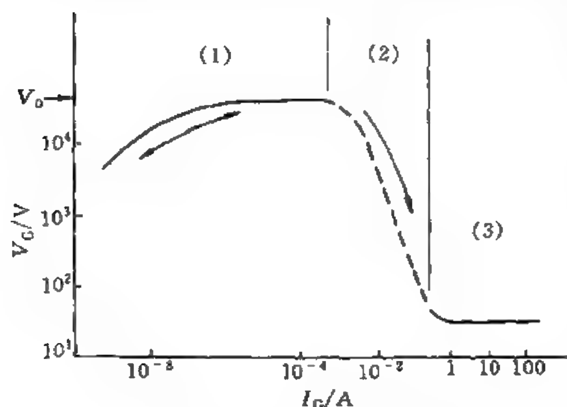



图2-10　真空火花放电曲线

### (一) 高频火花源

高频火花离子源（High Frequency Spark Ion Source）是广泛使用的一种真空放电型离子源。它利用两个电极间高压击穿产生离子。高频火花源应用范围广，能分析多种形态的导体、半导体和绝缘体材料。而且对所有的元素都有大致相同的电离效率，因此，特别适合于定量分析，是测定高纯材料中微量杂质的重要方法之一。高频火花源具有高的灵敏度，检测限可达3ng/g。高频火花源的缺点是生成的离子能量分散大，约为$10^3$eV，离子流的稳定性差。因此，质量分离必须采用双聚焦质量分析器，离子检测一般要用积分测量。

图2-11是高频火花源的结构示意图。被分析物质以适当的方式制成样品电极，和参比电极相距约0.1mm（属于窄间隙）。在电极间加高频（兆赫）高压($10^4$V)，发生火花击穿(Spark Breakdown)时，产生一定数量的正离子。其电离机理简述如下：当两电极间的平均电场强度达到$10^5\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$时，有一个小的预放电流流过，这是由于阴极表面的晶须场致发射电子产生的。电子轰击在阳极上，使阳极加热蒸发，并使蒸气电离。产生的正离子轰击阴极发生溅射，溅射出的中性粒子，又被电子电离，生成的正离子引起更激烈的阴极溅射。如此循环，当电子和离子流达到一定强度时，电极间的电压骤然下降，发生火花击穿，这一

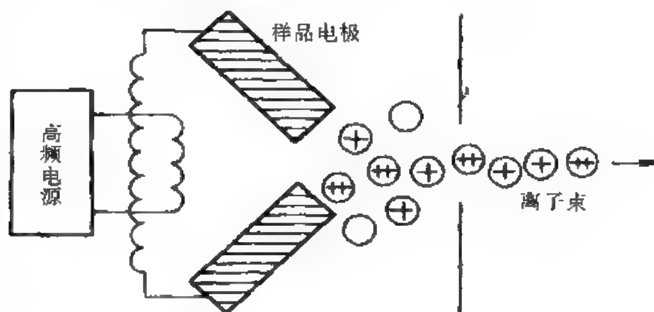



图2-11　高频火花离子源的示意图

过程可用图 2-12 形象地表示。

使用高频火花源的一个关键是制作电极，对不同形态、不同导电性能的样品有不同的电极制作方法。如果样品是块状导体，可以直接裁制成约 1mm 直径，10mm 长的柱状（或条状）电极；如果是粉末样品，可以冲压成上述形状；液体样品要加充填物。对于非导体材料，则需要采用适当的方法，使电极有较好的导电性能：一种方法是在非导体样品粉末中掺入良导体材料，如石墨、金、银、铟粉，然后冲压成电极；另一种方法是在非导体表面敷镀导电层，或在样品下面衬导体基片。

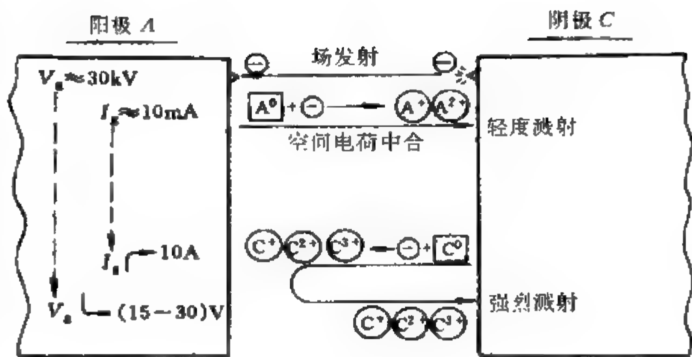



图 2-12　火花电离过程

（二）振动电弧源

振动电弧离子源（Vibrating Arc Ion Source）是另一类型的真空放电源。图 2-13 是它的结构示意图。它有两个相距很近的棒状样品电极，在两电极上加 6V 的直流低压。用一个类似门铃的电路使其中一个电极振动，从而使两个电极忽而接触，忽而离开。当两个电极离开时，极间电压为 6V。当两电极接触时，极间电压降为 0，电流指数上升。振动电极向反方向移动，两电极的接触压力渐渐变为 0，接触电阻变得很大，引起接触区域的熔融，当电极分开时产生所谓的“液体桥”（Liquid Bridge）。液体桥断开时，产生电流约 15A，电压约 20V 的低压电弧，同时产生离子和光的发射。当电弧消失时，产生一突变的感应电压。电极每作一个周期振动，就重复一次上述过程。

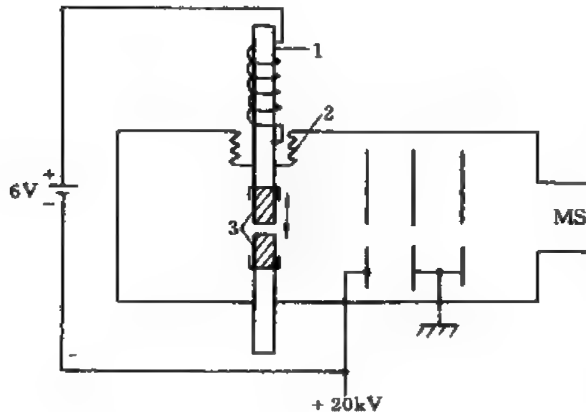



图 2-13　振动电弧源的示意图

1　铁芯；2—波纹管；3—样品

振动电弧源所产生的离子能量分散比高频火花源小，但是振动电弧源要求电极有足够的导电性能和机械强度。因此，不适合于分析高电阻率的半导体、粉末和脆性材料。在一些商品仪器中，振动电弧源和高频火花源被组合成两用离子源。

## 五、表面电离源

如果将样品涂布在金属表面，当金属表面的温度足够高时，样品会发生蒸发电离。表面电离源（Surface Emission Ion Source）就是利用这一现象制成的。表面电离源广泛应用于同位素质谱，尤其适合于分析碱金属、碱土金属、稀土和锕系等低电离电位的元素。它有较好的选择性，能避免高电离电位的本底气体和杂质的干扰，得到比较“纯净”的质谱图；检测灵敏度较高，使用三带源（见后）可检测 $10^{-8}$g 样品。表面电离只产生单电荷离子，离子初始能量发散很小，但离子流的稳定性差。由于不同元素的电离效率不同，表面电离源一般只用于

定性和半定量分析。

表面电离时，样品的蒸发和电离是同时发生的，在飞离金属表面的粒子中既有离子，又有中性粒子。电离效率由 Langmuir-Kingdon 公式描述

$$n_+/n_0=g_+/g_0e^{-(\varphi-\omega)/kT}$$

其中，$n_+$、$n_0$ 分别为单位时间内离开金属表面的正离子数目和中性粒子数目；$g_-$、$g_0$ 分别为离开金属表面的离子态粒子和原子态粒子的统计权重因子；$\varphi$是被分析样品的电离电位，单位为 eV；$\omega$ 是金属的表面功函数，单位为 eV；$k$ 是波尔兹曼常数（$1.38\times10^{-23}$J·K$^{-1}$）；$T$ 是热力学温度，单位为 K。

对负离子来说，公式为

$$n_-/n_0=g_-/g_0e^{(EA-\omega)/kT}$$

其中，$EA$ 是被分析样品的电子亲和势。

由上面两式可得知影响表面电离的因素是金属材料的表面功函数 $\omega$，被分离物质的电离电位 $\varphi$（对负离子来说是电子亲和势 $EA$）和温度 $T$。电离效率（$n_+/n_0$ 或 $n_-/n_0$）随金属的表面功函数增大而增高。因此，表面电离源一般选用铂、铼、钨、钽等高功函数的金属作为电离表面。表 2-2 列出一些金属的表面功函数和熔点。

**表 2-2　一些金属元素的表面功函数和熔点**

| 元　素 | Ni | Pd | Pt | Rh | Ir | Ta | Re | W |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 功函数/eV | 5.03 | 4.99 | 5.32 | 4.80 | 4.57 | 4.19 | 5.1 | 4.52 |
| 熔点/℃ | 1453 | 1553 | 1769 | 1985 | 2454 | 2996 | 3180 | 3410 |

$n_+/n_0$ 随被分析物质的电离电位降低而增高。因此，这一方法适合于分析低电离电位的样品。$n_-/n_0$ 随被分析物质的电子亲和势增大而提高。表 2-3 列出了部分元素的电离电位。电离效率还与电离表面的温度有关，根据 Lang muir-Kingdon 公式可以计算出各种元素在某一金属表面电离生成足以检测的离子流所需的温度，从而控制温度提高分析的选择性。

**表 2-3　部分元素的电离电位**

| 元　素 | 电离电位/eV | 元　素 | 电离电位/eV | 元　素 | 电离电位/eV | 元　素 | 电离电位/eV |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 铝(Al) | 5.97 | 钬(Ho) | 6.02 | 铷(Rb) | 4.17 | 钨(W) | 7.94 |
| 钙(Ca) | 6.11 | 铟(In) | 5.79 | 钌(Ru) | 7.37 | 铀(U) | 6.08 |
| 镝(Dy) | ≈6.8 | 锂(Li) | 5.40 | 钐(Sm) | ≈5.6 | 镱(Yb) | 6.22 |
| 铒(Er) | 6.10 | 镥(Lu) | 5.43 | 钠(Na) | 5.14 | 钇(Yt) | 6.5 |
| 铕(Eu) | 5.64 | 钕(Nd) | ≈6.3 | 锶(Sr) | 5.69 | 锆(Zr) | 6.95 |
| 钆(Gd) | 6.7 | 钾(K) | 4.34 | 铽(Tb) | 6.7 | | |
| 镓(Ga) | 5.97 | 钷(Pm) | 5.55 | 铥(Tm) | 6.18 | | |
| 铪(Hf) | 7.0 | 铑(Rh) | 7.46 | 钛(Ti) | 6.84 | | |

图 2-14 是表面电离源的示意图。源中有用以蒸发电离的金属表面，通常称作“带”(A)。样品涂在带上，用电流加热带并控制其工作温度。与其他类型的离子源相同，表面电离源中也有一套透镜系统（B），用于准直、聚焦和引出离子束。

带的形状、数目和布置有几种不同方式。结构最简单的是单带电离源（如图 2-14）。当带加热到适当的温度，涂布在带上的样品就蒸发电离。单带源适合于碱金属等低电离电位的元

素分析。对于电离电位较高的样品，为了得到足够高的电离效率，带应处在较高的工作温度。在达到合适的工作温度之前，离子流很弱，但样品却因大量蒸发而几乎丧失殆尽。为了解决这一问题，1953 年 M. G. Inghram 和 W. A. Chupka 提出了多带结构，即在源中设置两种带，一种用于涂样，称样品带；一种用于电离，叫电离带。这两种带的温度可分别加以控制。一般来说，电离带处于足够高的温度，而样品带温度较低，只须维持蒸发产生足够的束流即可。这样既能节制蒸发，又能获得较高的电离效率。常见的多带源采用三带，三带的位置有不同的布置方式（见图 2-15）。

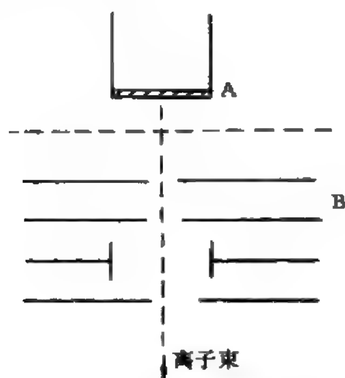



图 2-14　表面电离源的示意图

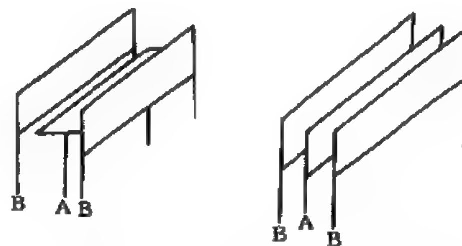



图 2-15　两种不同布置的三带源
A—电离带；B—样品带；

还有一种舟形的单带，是 F. A. White 于 1956 年首次使用的。铼或钨带折成舟形，内盛样品。由于舟内蒸发的样品在逸出带前会与炽热的金属表面进行多次碰撞，增加了生成离子的机会，因此，舟形单带的电离效率接近于三带源。

## 六、场致电离和场解吸电离源

如果将正高压加在金属细丝（或金属刀片、尖端）等场发射体（Emitter）上，形成 $10^7$～$10^8$V・$cm^{-1}$的高场强。有机化合物的蒸气在高静电场的发射体附近，分子内库伦场的势能面发生变形，价电子以一定几率穿越有限厚度的势垒壁到达金属发射体，使分子电离。场致电离源（Field Ionization Ion Source 简称 FI）就是根据这一原理制成的。

场致电离提供给分子的能量大约为 12～13eV，而有机化合物的电离电位约为 10eV，因此没有过多的剩余能量使分子离子进一步裂解。这是一种温和的离子化方法，谱图以分子离子（$M^{+}$）或准分子离子（$[M+H]^+$）强、碎片离子少为特征。FI 主要用于测定有机化合物的分子量，对于那些在电子轰击条件下不生成或只生成很弱的分子离子峰的样品，FI 是一个极有用的补充。由于大部分场致电离质谱相当简单，这种方法也被用于混合物的分析。例如，测定同系物的分子量分布。

尽管场致电离的条件比较温和，但由于液、固态样品需要气化后才能进样，仍然不能解决难汽化和热不稳定化合物的分析问题。1969 年 H. D. Becky 提出的场解吸（Field Desorption，简称 FD）技术，改过了进样方式，将样品涂布在发射体上，直接送进离子源，当发射体上通过几毫安至几十毫安电流时，样品就被解吸出来，扩散到高场强的场发射体域中离子化。由于场解吸电离源首次成功地解决了难汽化和热不稳定化合物，如有机酸、糖类、肽、生物碱、抗菌素、有机金属化合物等分析问题，扩大了有机质谱的应用范围，因此得到普遍重视，大部分商品有机质谱仪配置了场致电离/场解吸电离源。但是，由于这两种技术操作复杂，需要

较高的实验技巧和一定的操作经验，使其推广使用受到较大的障碍。当其他一些适合于难气化和热不稳定化合物分析的技术，如快原子轰击、有机二次离子质谱等出现后，场电离源的重要性大大下降了。

场致电离和场解吸电离源的灵敏度较电子轰击源低1～2个数量级，离子流稳定性较差。

有机化合物的蒸气分子在高静电场的发射体附近发生离子化的过程是按量子力学的隧道效应进行的，图2-16中金属尖端的前方存在气态的原子和分子，左图表示了没有外电场存在的情况，曲线$a$表示原子或分子的价电子势能曲线，金属表面到横坐标的距离$\phi$为金属的功函，它表示从金属表面拉出电子所需的能量，也就是自由电子的势能，曲线$b$表示自由电子与金属中的空穴相互作用的空穴势能曲线。右图是正高压加在金属上的情况，曲线$c$是外电场的势能曲线，它是一个线性的电位梯度，可用$eFX$来表示（其中$F$为场强，$X$为距离）。它和左图中的$a$、$b$曲线叠加形成了右图中的$a$曲线，$a$曲线在靠近金属这一侧有一势垒，存在于金属和原子或分子之间。在外电场存在下，原子或分子的价电子势能达到或高于金属的最高费米电位$\mu$，此时不需要有达到势垒能量的电子就以一定的几率到达金属。一旦价电子到达金属，原子或分子就形成正离子而远离金属，这就发生了场离子化。使原子或分子发生电离的临界距离$x_c=\frac{I-\phi}{F}$（其中$I$为原子或分子的电离电位，$F$为场强，$\phi$为金属的功函）。理论计算此距离的典型值为0.5nm，但实验表明离子化发生在10nm处。这意味着有一段死区域，增加场强就是为了缩小死区域。原子或分子的隧道概率$D$（或称势垒穿透概率）与$I$、$\phi$、$F$值相关，可以用公式近似表示$D=E^{-(I-\phi)I+f(F\cdot D)}$。场强越大，$(I-\phi)$越小，隧道效率越高。

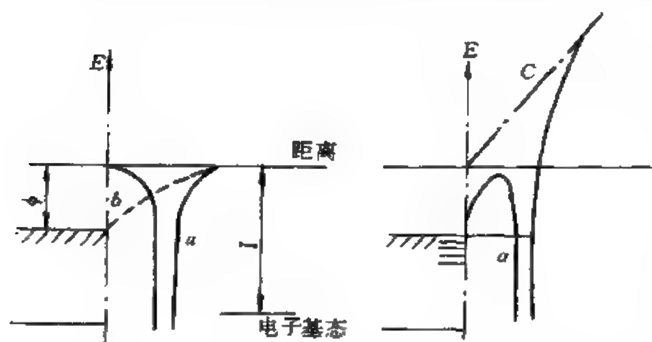



图2-16 金属表面前方的原子或分子的势能图

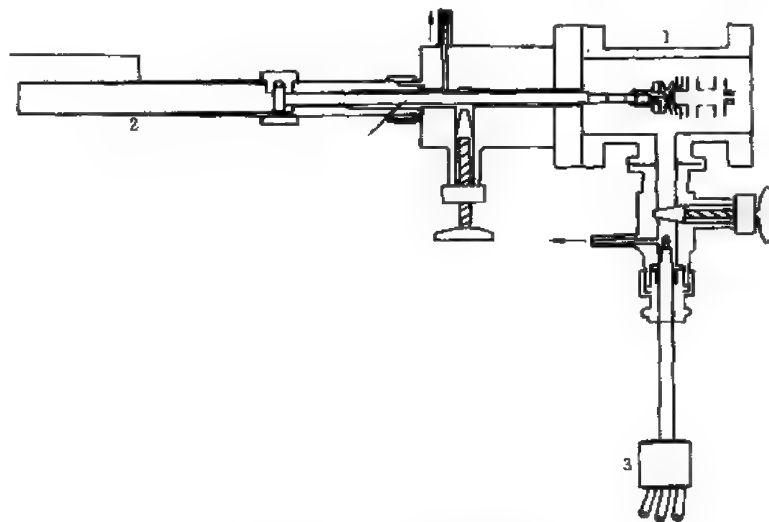



图2-17 FI/FD复合源

1—离子源；2—FI/FD发射体推杆；3—直接进样杆

FI/FD离子源的基本结构如图2-17所示。一个发射体推杆(其结构与直接进样杆相似)可将发射丝送入电离盒。发射丝的位置可以进行微调，使其对准狭缝，这时产生的大部分离子能通过狭缝，进入质量分析器，离子利用率较高。离子源配有高压供给系统，可在发射丝和狭缝之间加几千伏高压。在检测正离子时，发射丝作阳极(处于正电位)，狭缝作阴极。当发射丝处于负电位时，则可检测负离子。使用FI时，样品可从间接进样、加热进样、气相色谱或直接进样系统导入，样品蒸气在发射丝附近电离；使用FD操作时，样品预先涂在发射丝上，然后由推杆送入电离盒。发射丝上可以通几毫安到几十毫安电流，用于加热，促使涂布在其表面的样品解吸。样品的涂布是一项极为细致的工作。目前常常采用微型注射器，将样品稀溶液的液滴挂在注射器针尖上，然后发射丝在液滴中往复运动，随着溶剂的挥发，样品粘在发射丝上。这一操作一般在显微镜下进行。

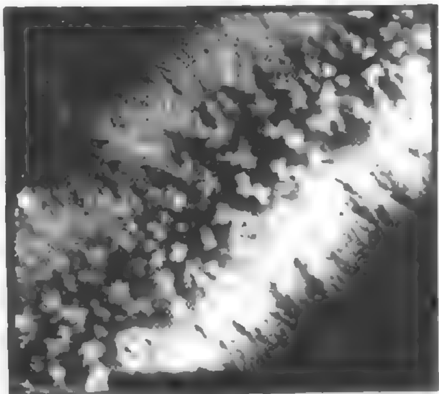


图2-18　活化后的钨丝（放大800倍）

金属细丝、刀片、针尖等可用作场电离的发射体。目前大多采用经过活化处理的钨丝作发射体。所谓“活化”就是用某种方法在金属丝上生长微针。根据公式 $F_e=\frac{U_0}{Kr_0}$ (式中 $F_e$ 为电场强度，$U_0$ 为电压，$r_0$ 为发射体尖端的半径)，提高电压和减少发射丝直径可以提高电场强度，但实际上单靠这两个措施来获得高场强是困难的。通过活化，在金属丝上生长微针(其尖端的半径约为1μm，远小于金属丝的半径)，把微针作为场发射体可大大提高场强。发射丝活化的另一些好处是可以采用直径稍大的发射丝，例如10μm，以改善丝的机械强度，延长使用寿命；对于FD来说，微针的存在使样品比较容易附着在发射丝上，提高样品的负载量。图2-18是放大800倍的活化钨丝。关于场发射丝的活化方法有过许多报道，普遍使用的是苯甲腈高温活化。先将5～10μm的钨丝焊在发射丝架上，放入活化装置中(见图2-19)，将活化室抽真空后，通入苯甲腈蒸气，在约1.33Pa($10^{-2}$托)的苯甲腈气氛中，在发射丝和地电极间加10kV高压，并在丝上通电流加热到1200℃左右，经过6～8h活化，钨丝上生长出长度为几至几十微米的碳微针。近年来我国质谱工作者研究成功了一种简便、快速活化的方法，可直接利用FD离子源作为活化装置，活化一个场发射体只须十几分钟。

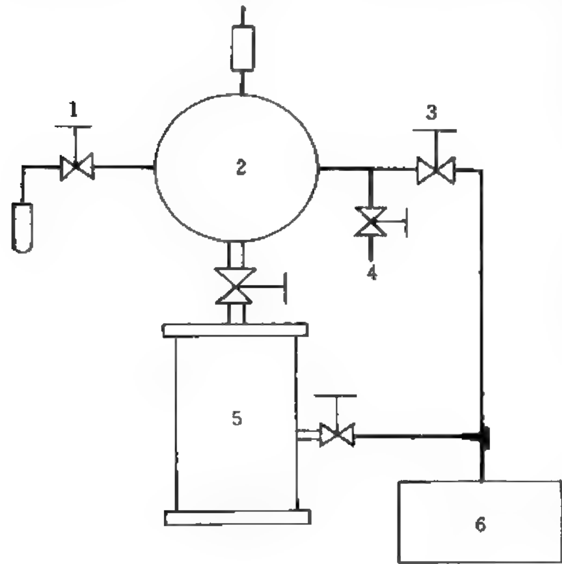



图2-19　场发射丝的活化装置

1—定量阀；2—活化室；3—旁抽阀；4—放空阀；5—扩散泵；6—机械泵

## 七、化学电离源

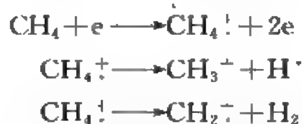
化学电离源（Chemical Ionization Source）是通过样品分子和反应气（或反应试剂）离子之间的分子-离子反应使样品分子电离。1966年M. S. Munson和F. H. Field首次报道了以甲烷为反应气的有机化合物化学电离质谱。

在有机化合物结构测定中，质谱法由于能提供分子量的信息而具有特殊的地位。但常规的电子轰击源通过电子直接传递给样品分子的能量较多，带有过高剩余能量的分子离子易裂解生成大量碎片离子，使得相当一部分化合物的分子离子峰强度过低，无法辨认或分子离子峰根本不出现。这给分子量的确定和谱图解析带来困难。化学电离通过分子-离子反应传递的能量很少，大部分化合物能得到一个强的与分子量有关的准分子离子峰，碎片离子较少，因而是电子轰击质谱的补充。化学电离源的工作气压比较高，因此比电子轰击源更适合于和气相色谱或液相色谱联用，色谱流动相可直接用作反应试剂。化学电离因能生成强的准分子离子峰，在质谱/质谱联用时也极为有用。除了上述特点之外，化学电离还有灵敏度高（比电子轰击源高1～2个数量级）、可以通过改变反应气实现较高的选择性等优点。因此，在有机质谱中，化学电离源作为电子轰击源的重要辅助而发展很快。但是，化学电离源和电子轰击源一样，必须首先使样品汽化，然后再电离，所以不能解决热不稳定和难挥发化合物的分子量测定。

化学电离建立在分子-离子反应的基础上，下面我们以甲烷（$CH_4$）作反应气为例，说明化学电离的基本原理和过程。

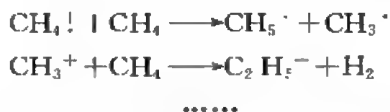
第一步，反应气的电离和裂解。

由于源中甲烷反应气的压力大约是样品蒸气压的$10^3$倍，可以认为灯丝发射的轰击电子只使反应气电离和裂解。



$$CH_4 + e \longrightarrow CH_4^{+\cdot} + 2e$$
$$CH_4^{+\cdot} \longrightarrow CH_3^+ + H^\cdot$$
$$CH_4^{+\cdot} \longrightarrow CH_2^{+\cdot} + H_2$$

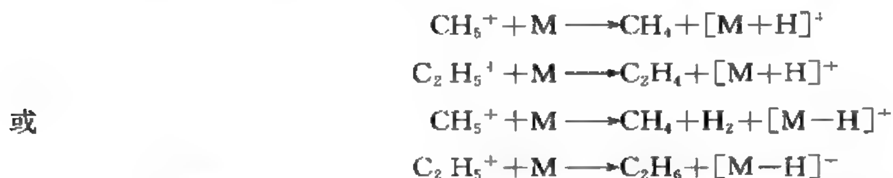
第二步，甲烷电离生成的$CH_4^{+\cdot}$等离子与未被电离的甲烷分子发生分子-离子反应，生成反应离子。



$$CH_4^{+\cdot} + CH_4 \longrightarrow CH_5^+ + CH_3^\cdot$$
$$CH_3^+ + CH_4 \longrightarrow C_2H_5^+ + H_2$$

……

最后，反应离子与样品分子发生分子-离子反应，通过质子交换使样品分子电离。



$$CH_5^+ + M \longrightarrow CH_4 + [M+H]^+$$
$$C_2H_5^+ + M \longrightarrow C_2H_4 + [M+H]^+$$

或

$$CH_5^+ + M \longrightarrow CH_4 + H_2 + [M-H]^+$$
$$C_2H_5^+ + M \longrightarrow C_2H_6 + [M-H]^+$$

这些反应通常生成准分子离子，如果样品分子的质子亲和势大于反应气的质子亲和势时，样品作为一个质子接受体生成质子化的分子离子$[M+H]^+$；如果样品的质子亲和势小于反应气的质子亲和势则生成$[M-H]^+$。还有其他类型的分子一离子反应。例如，以$O_2$、$N_2$或惰性气体为反应气时发生的电荷交换反应。表2-4列出了一些常见的反应试剂。除此之外，还可

以根据分析对象的特点和分析要求选择特殊的反应试剂和多元反应试剂。

**表 2-4 常见的反应试剂**

| 类 型 | 反应试剂 | 主要反应离子 | 质子亲和势/($kJ \cdot mol^{-1}$) 或电离能/eV |
|---|---|---|---|
| 质子化反应试剂 | 氢 | $H_3^+$ | 428 $kJ \cdot mol^{-1}$ |
| | 甲烷 | $CH_5^+$、$C_2H_5^+$ | 536、699 |
| | 水 | $H_3O^+$ | 708 |
| | 丙烷 | $S\text{-}C_3H_7^+$ | 749 |
| | 甲醇 | $CH_3OH_2^+$ | 762 |
| | 丙酮 | $(CH_3)_2COH^+$ | 790 |
| | 异丁烷 | $T\text{-}C_4H_9^+$ | 813 |
| | 氨 | $NH_4^+$ | 846 |
| | 甲胺 | $CH_3NH_3^+$ | 884 |
| | 三甲胺 | $(CH_3)_3NH^+$ | 929 |
| 电荷交换试剂 | 氦 | $He^+$ | 24.6 eV |
| | 氮 | $N_2^+$ | 21.6 |
| | 氩 | $Ar^+$ | 15.8 |
| | 一氧化碳 | $CO^+$ | 14.0 |
| | 二氧化碳 | $CO_2^+$ | 12.8 |
| | 二硫化碳 | $CS_2^+$ | ≈10.0 |
| | 苯 | $C_6H_6^+$ | 9.2 |

目前用于分析的化学电离源有中气压、低气压和大气压化学电离源三种，其中最常用的是中气压化学电离源。中气压源内反应气的压力为（13.3～133）Pa，样品压力为0.01Pa，源的结构与电子轰击源相似，但为了维持源内的高压力，电离盒的电子束入口和离子束出口狭缝做得较小，密闭性好。由于化学电离源和电子轰击源的结构相似，且两种方法得到的结构信息又互为补充，现在商品有机质谱仪常将两个源组合成一个复合源，通过改变狭缝大小或把一密闭的电离盒推入或拉出离子源实现两者的快速切换，切换时间在（1～2）s内（见图2-20）。

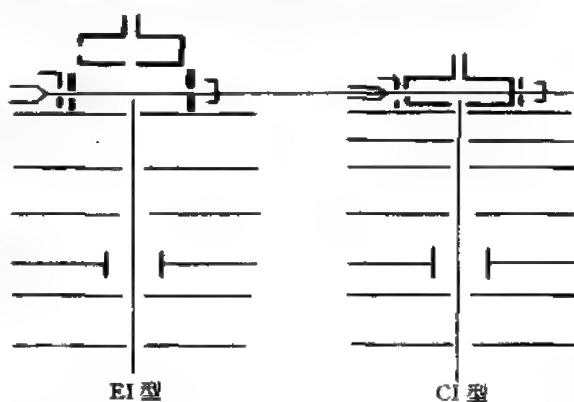



图 2-20 电子轰击/化学电离复合源

回旋共振质谱仪的离子捕集源能通过延长离子在源中停留时间（几百毫秒，在中气压源中离子停留时间约为0.1ms）来增加反应离子与样品分子碰撞的几率，因此在低气压下就能实现化学电离。在低气压化学电离源内反应气压力约为$1\times10^{-4}$Pa，样品压力为（$10^{-6}$～$10^{-7}$）Pa，可以使用难挥发的反应试剂，并能在较低的温度下测定难挥发的样品，而且不会严重污染离子源。但是，低气压化学电离源只能用于回旋共振仪，目前尚不能推广使用。

大气压化学电离源是在大气压下进行分子-离子反应，高的压力使反应离子和样品分子碰撞几率大大增加。因此，检测灵敏度比一般化学电离高三个数量级，检测限可达$10^{-13}$g，但它

要求配用的质量分析器能忍受较高的工作气压，一般采用四极杆质谱仪（详见九、其他类型的离子源）。

## 八、电感耦合等离子体离子源

电感耦合等离子体（ICP）用作质谱离子源的研究是受电感耦合等离子体发射光谱（ICP-AES）快速发展的影响。ICP用作发射源大大提高了原子发射光谱的检测灵敏度和抗干扰能力，也大大简化了试样准备和引入方法，提高了分析速度。因此，自1964年首次发表了有关研究报告之后，ICP-AES的发展十分迅速，逐渐在多元素溶液分析中获得统治地位。多元素无机质谱分析虽然具有极高的检测灵敏度和较少的干扰因素，但因仪器昂贵，操作要求高以及分析速度慢等弱点，应用受到限制。如果将ICP用作质谱离子源，只要能将离子从等离子体中引出，并将它们送入质谱计，那么ICP带给原子发射光谱快速、方便进样和抗干扰能力等优点同样能带给质谱。这一设想现在已经成为现实。

等离子体是处于电离状态的气体。它是一种由自由电子、离子和中性原子或分子组成的，在总体上呈电中性的气体，其内部温度高达几千至一万度。电感耦合等离子体离子源就是利用等离子体中的高温，使进入该区域的样品蒸发电离。

用作离子源的ICP与用于原子发射光谱的ICP相似，它主要由高频发生器、等离子炬管组成，但等离子体炬管是水平放置的，以便离子引出到质量分析器中。ICP炬管由三根严格同心的石英玻璃管制成。外管的前端有（2～3）匝与高频发生器相连的感应线圈，中间的石英管前端正好到感应线圈为止（见图2-21所示）。（10～15）L・min$^{-1}$的氩气从外管通入，通过外管和中间管的环形区域切向导入，形成高速气流，它既是维持ICP的工作气流，又将等离子体与管壁隔离，防止石英管烧融。中间的石英管通入辅助气，流量约为1L・min$^{-1}$。接通高频场，并用Tesla线圈点火（触发少量气体电离），产生的带电粒子在高频电场作用下使工作气体迅速大量电离，在炬管口形成等离子体焰炬。试样由载气携带从内管喷出，从等离子体焰炬中央穿过，形成一个较冷的中心通道。残留的等离子体焰炬形成一个约10000℃高温的热气环。此环构成一个单匝与感应线圈耦合，使等离子体得以维持，并加热中心通道至温度接近8000℃。试样经过中心通道时被蒸发电离。常用的进样方法是利用气动雾化器产生气溶胶或用一小蠕动泵。

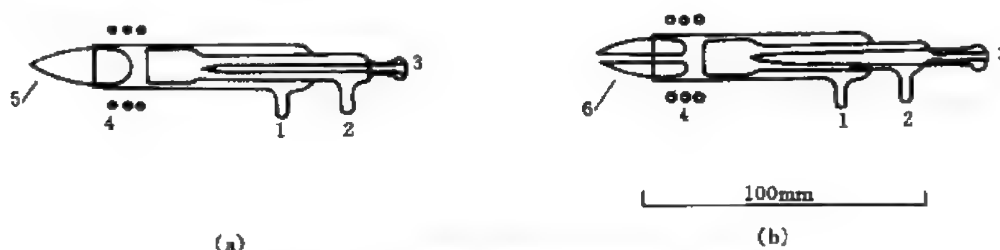



图2-21　电感耦合等离子体炬管和炬焰

（a）未被刺穿的等离子体炬焰；（b）被载气流刺穿的ICP炬焰

1—工作气体入口；2—辅助气入口；3—载气和样品入口；4—感应线圈；

5—未被刺穿的火焰；6—已被刺穿的环状火焰

ICP离子源是在常压下工作的，因此产生的离子必须通过一个离子引出接口与高真空的质量分析器相连。典型的离子引出接口见图2-22所示。等离子体的尾焰喷射在第一级的水冷挡板1上。挡板中央有一孔径为（0.5～1）mm的采样孔2。挡板后面装有分离锥3，分离锥

上的小孔孔径为（0.5～1.5）mm，与挡板上的小孔及等离子体尾焰准直。分离锥之后安置离子引出电极4。在挡板和分离锥之间安装大抽速泵，形成第一级真空，气压可维持在（1～3）$\times10^2$Pa，分离锥之后为第二级真空，气压可降低到（0.1～0.01）Pa。

与适用于无机质谱的放电型离子源相比，电感耦合等离子体离子源有以下显著优点：

（1）试样是在常压下引入的，使操作大大简化、方便；

（2）等离子体温度很高，使样品能完全蒸发和解离，样品电离的百分比高，因此，几乎对所有元素均有高的检测灵敏度。

（3）离子源处于低电位，且产生的离子能量分散小，可以采用四极滤质器作为质量分析器，使仪器总体结构简单，造价降低。

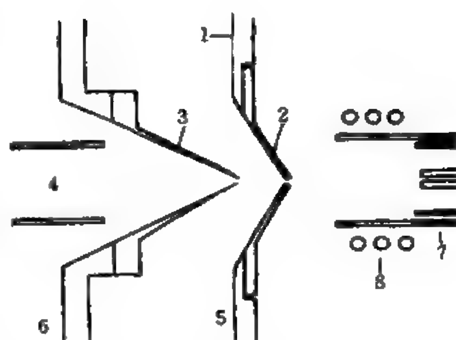



图 2-22 ICP 源的离子引出接口
1—水冷挡板；2—采样孔；3—分离锥；4—离子引出电极；5—第一级真空；6—第二级真空；7—ICP 炬管；8—感应线圈

## 九、其他类型的离子源

### （一）激光源（Laser Source）

由脉冲激光得到的几乎平行的光束很容易被聚焦在一个非常小的区域上，产生高的辐射密度和超高的表面温度。例如，1J 的输入能量就能使直径为（20～100）μm、深度为 1000μm 的微小区域中的金属、半导体甚至烧结绝缘体气化。在中性粒子汽化的同时还有热电子和热离子脉冲发射。激光离子源就是利用这些现象制成的。

图 2-23 是一个与双聚焦质谱仪配合的激光源示意图。激光束透过窗口射入离子源，经透镜聚焦在靶上。透镜和靶的位置可以独立地调节，以便获得最佳聚焦。靶的下面是一块毛玻璃制的基板，当靶移走时，通过落在基板上的光束对聚焦条件进行初调。靶还可以在一个小区域内移动，以便更换样品的不同测试点。屏蔽罩的作用是防止离子被抽走。

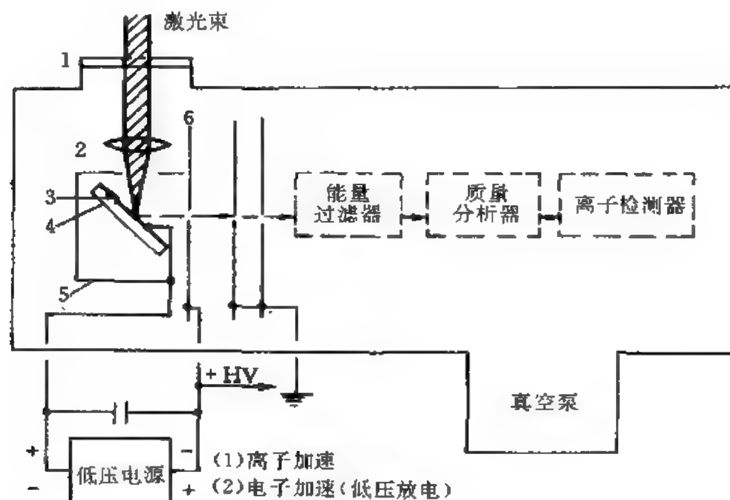



图 2-23 激光源的结构示意图
1—窗口；2—透镜；3—靶；4—基板；5—屏蔽罩；6—狭缝

激光源能提供如下两种可检测的信息。

1. 热离子

当靶和狭缝上加正离子加速电压时，能检测激光照射时发射的单电荷热离子，离子相对强度取决于所研究的元素的表面功函和离子化电位。

2. 气化的中性粒子

当靶和狭缝上加电子加速电压时，离子源中产生低压弧光放电，电子轰击由激光加热表面而蒸发的中性粒子，产生大的离子流（最高可达 $10^{-5}$A），其中包括样品的单电荷离子、多电荷离子以及本底气体的离子。这些离子能量分散，要用双聚焦质谱仪进行分析，离子的检测一般用感光板，因为感光板适合于检测脉冲式的离子流。

由于激光束易聚集，所以激光源特别擅长于固体表面微区分析，通常被称为激光微探头（Laser Microprobe）

**（二）锎-252 等离子体解吸源**

锎-252 等离子体解吸源（$^{252}$Cf-Plasma Desorption Source）是利用人造放射性同位素锎-252（$^{252}$Cf）自发裂变产生 40 多对裂变产物，产生的碎片为高能重离子，如$^{142}Ba^{+18}$和$^{106}Tc^{+21}$。当这些重离子穿透样品薄箔时，可以电离样品。R. D. MacFarLane 等对电离机理进行的研究，认为裂变产物即高能重离子穿透薄箔时，以极快的速度加热和电离样品。在高能重离子经过的样品箔微区里可形成 $10^4$K 的高温等离子体。由于过程极短（$10^{-13}$s）、功率密度极高（$10^{13}$W·cm$^{-2}$）和能量来不及传递，这就避免了分子受激振动解离。因此，$^{252}$Cf 等离子体解吸源能用于难挥发、热不稳定的生物大分子的分子量和结构测定。文献已有报道用这种源分析氨基酸、肽、核苷酸等。

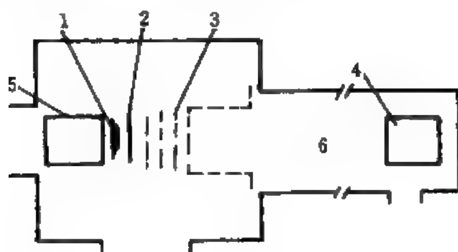



图 2-24 $^{252}$Cf 等离子体解吸离子源

1—$^{252}$Cf 放射源；2—样品箔；3—加速栅极；4、5—电子倍增器；6—飞行时间质量分析器

图 2-24 是一个$^{252}$Cf 等离子体解吸源的结构示意图。放射源的强度为（10～100）μCi。样品溶解后，喷涂在厚度为 1μm，面积约为 1cm² 的镍箔上，样品箔对准放射源。裂变产生的一对碎片沿直线向相反方向运动，其中一个穿过样品箔，加热和电离样品，生成的样品离子经加速后进入飞行时间质量分析器，经质量分析后为电子倍增器所检测。裂变的另一产物被放置在相反方向上的另一电子倍增器接收、检测。

**（三）大气压电离源**

大气压电离源（Atmospheric Pressure Ion Source）是利用一个处于大气压下的毫居里级的 $^{63}$Ni 放射源使气体电离产生初级离子，然后经过一系列的离子-分子反应使样品电离。与传统的离子源的最大差别在于大气压源是在大气压下工作的，因此在结构上它必须独立于处在高真空状态的质量分析器等质谱仪器的其他部分。从这个意义上说，它是一个“外部”源。在应用上，它适合于气相色谱、液相色谱与质谱联用技术。

图 2-25 给出了一个大气压源的基本结构。当色谱流出物进入离子源时，$^{63}$Ni 放射源使载气或载液电离，在源中生成的初级离子与未电离的分子发生一系列离子-分子反应，使样品电离。这与化学电离源中发生的过程相同。离子经过小孔进入质谱仪的透镜系统以及质量分析器。$^{63}$Ni放射源与质谱仪器高真空区域靠一个直径为 25μm 的微孔连接，微孔可让离子通过，同

时既保证离子源的压强处于工作范围，又维持透镜区的真空要求。透镜系统配备大抽速的泵，维持 $(10^{-1}\sim10^{-2})$Pa的真空。质量分析器的真空大约为 $(10^{-4}\sim10^{-5})$Pa。

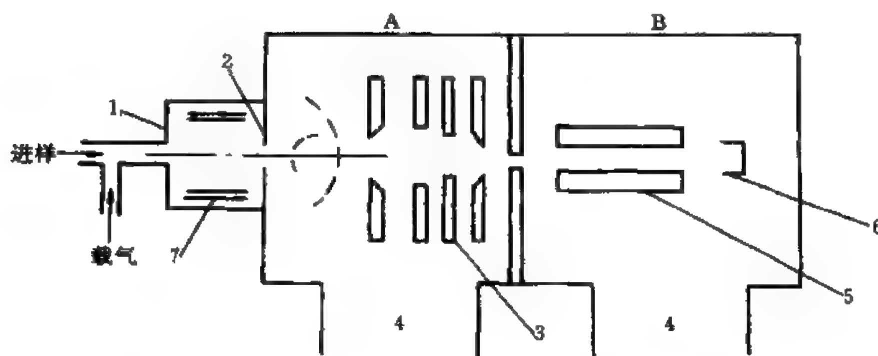



图 2-25 大气压电离源

1—离子源，常压，(200～400)℃；2—微孔；3—聚焦透镜；4—高抽速真空泵；5—四极滤质器；6—电子倍增器；7—$^{63}$Ni 放射性源

A—离子/气体喷射分离区，0.1～0.01Pa；B—质量分析区，$10^{-4}\sim10^{-5}$Pa

## 第三节 质量分析器

质量分析器是质谱仪器的主体部分。一个理想的质量分析器应具备分辨率高、质量范围宽、分析速度快、灵敏度高及无质量歧视效应等特点。但是能满足上面所有要求的质量分析器是不存在的，不同类型的质量分析器具有各自的优缺点。这一节介绍几种常见的质量分析器，对于不常用的几种类型，在最后也作一简介。

### 一、磁场偏转质量分析器

磁场偏转质量分析器为经典的质谱仪所采用。在 40 年代前，几乎所有质谱仪都是磁场偏转型的。今天，这种质量分析器仍得到最广泛的应用。单聚焦磁场型仪器价格较低，而由磁场和静电场结合构成的双聚焦仪器具有分辨率高、质量范围较宽、质量歧视效应小等优点。

1. 基本公式

图 2-26 是一个 180°的磁场质量分析器，其磁场强度为 $H$，离子运动轨道的半径为 $R_m$。当一个质量为 $m$，电量为 $ze$ 的正离子在离子源与分析器之间的加速区被加速电压 $V$ 的加速进入分析器时，受到磁场力的作用而发生偏转。被加速后的离子的运动速度 $v$ 可由能量守恒定律求得，即

$$\frac{1}{2}mv^2=zeV \qquad (2\text{-}1)$$

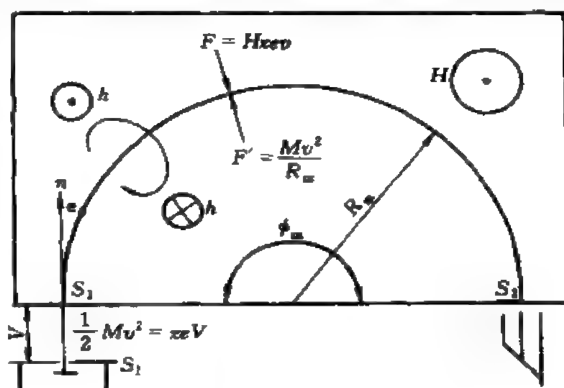



图 2-26 180°磁场质量分析器

离子在磁场中受到洛伦兹力作用，这个力既垂直于离子运动方向，又垂直于磁场强度 $H$，其值为 $Hzev$。在这个力的作用下，离子作圆周运动，其离心力为 $\frac{mv^2}{R_m}$，所以

$$\frac{mv^2}{R_m}=Hzev \tag{2-2}$$

由（2-1）式可得
$$v=\sqrt{\frac{2zeV}{m}} \tag{2-3}$$

将式（2-3）代入（2-2）式，并整理得

$$\frac{m}{z}=\frac{H^2R_m^2e}{2V} \tag{2-4}$$

式（2-4）是磁场型分析器的基本方程式。式中各参数均取静电制单位（$m$ 的单位是克，$e$ 的单位是绝对静电单位电量，$V$ 为绝对静电单位电压）。为方便计算，将各单位换算后得

$$\frac{m}{e}=\frac{10^{12}}{20740}\frac{H^2R_m^2}{V} \tag{2-5}$$

式中，$m$ 为离子的质量，取原子质量单位（u）；磁场强度 $H$ 的单位是特斯拉（T）；离子运动轨道半径 $R_m$ 的单位是厘米（cm），加速电位 V 的单位是伏特（V）；$z$ 为离子带电荷的个数，单位为 1；$\frac{m}{z}$称离子的质荷比。

式（2-5）是计算时常采用的公式。将此式变形后可得

$$R_m=\frac{144\times10^6}{H}\sqrt{\frac{mV}{z}} \tag{2-6}$$

式（2-6）也是一个常用公式。

2．磁场的方向聚焦功能

在前面的公式推导中，作了两条假设即① 所有离子以与磁场垂直的角度射入磁场；② 进入磁场的离子其动能均为 $zev$。实际情况是进入磁场的离子具有一定的角度分散，同时其能量也有一个分布。由于这两个原因，相同 $m/z$ 值的离子经过磁场后不能聚集在一起，因而使分辨率降低。为了获得高分辨率，必须使 $m/z$ 相同但具有角度与能量分散的离子经过分析器后聚集在收集器的同一点处，因此要求分析器具有方向聚焦及能量聚焦功能。这里先讨论磁场的方向聚焦功能。

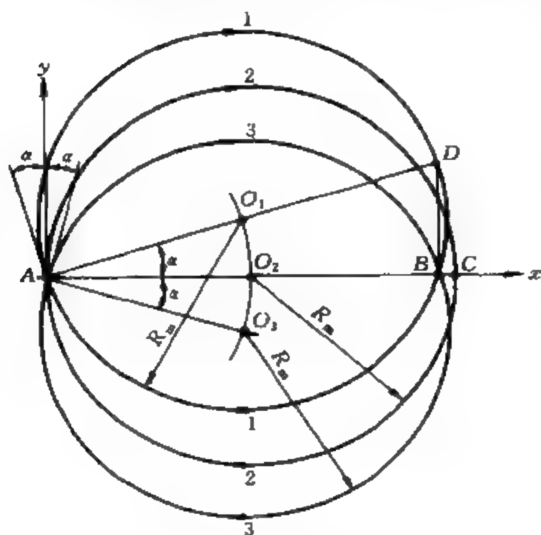


图 2-27　均匀磁场的方向聚焦作用

设想当 3 个 $m/z$ 及速度相同的离子以不同角度进入一个均匀磁场（图 2-27），离子 2 与磁场垂直，离子 1、3 则分别与磁场成$\pm\alpha$ 角。在磁场中它们以不同的轨迹运动，当偏转 180°时，离子 1、3 聚在一点 $B$，离子 2 落在 $C$ 点，当离子继续运动偏转到 360°时，它们一起回到原点 $A$。可见磁场对以 $\alpha$ 角出射而发散的离子具有约束作用，这种作用就是方向聚焦本领。在图 2-27 所示的均匀磁场中，只有当离子偏转一周（360°）后，它们才完全聚在一起，在其他状态均存在不同程度的分散。

扇形磁场在方向聚焦上具有独特的优点，利用扇形磁场有可能获得理想的方向聚焦。下面通过与光学聚焦相类比的方法来讨论扇形磁场的聚焦功能。为此，先来看一下光学透镜的聚焦条件。

图 2-28 是一个光学厚透镜的成像原理。左边为物方，右边为像方。在 $A'B'$ 处的物 $b'$ 将在 $A''B''$ 处形成一个像 $b''$。图中 $F'$ 和 $H'$ 称为物方焦点和主点，$F''$ 和 $H''$ 则称为像方焦点和主点。通过主点并垂直于光轴 $A'A''$ 的平面称主平面。焦点至主平面的距离 $f'$、$f''$ 称为焦距（焦点至透镜面的距离 $g'$、$g''$ 称焦点距），物和像至透镜面的距离 $l'$、$l''$ 分别称为物距和像距。根据几何光学理论，有以下公式：

$$(l'-g')(l''-g'')=f'f'' \tag{2-7}$$

如果透镜对称，则有：$g'=g''=g, f'=f''=f$，式（2-7）变为

$$(l'-g)(l''-g)=f^2 \tag{2-8}$$

式（2-7）、（2-8）称为光学透镜的聚焦公式。

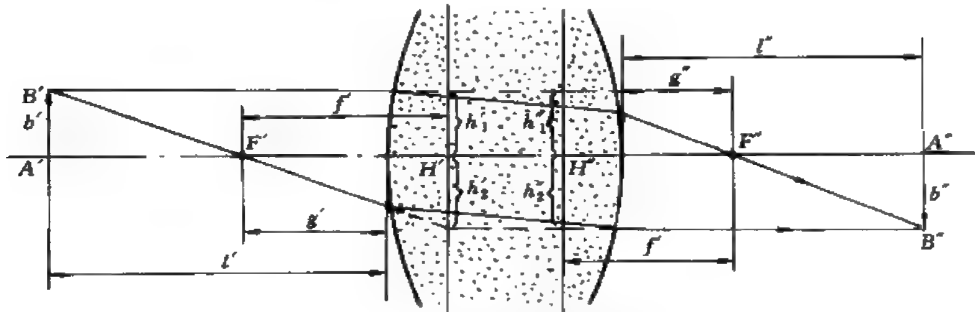



图 2-28 光学厚透镜的成像原理

图 2-29 是一个光学薄透镜与扇形磁场的类比。在 (a) 中，置于焦点 $F$ 处的一个点光源发出的散射光线经过透镜后变成平行光线出射。在 (b) 中由 $S$ 发出的具有散角 $\alpha$ 的离子经过扇形磁场后也以平行线出射。磁场离子光学的几个参数可通过图中的几何关系求得，即：

$$f'_m=\frac{R_m}{\sin\phi_m} \tag{2-9}$$

$$g'_m=R_m\operatorname{ctg}\phi_m \tag{2-10}$$

式中下标 $m$ 代表磁场。

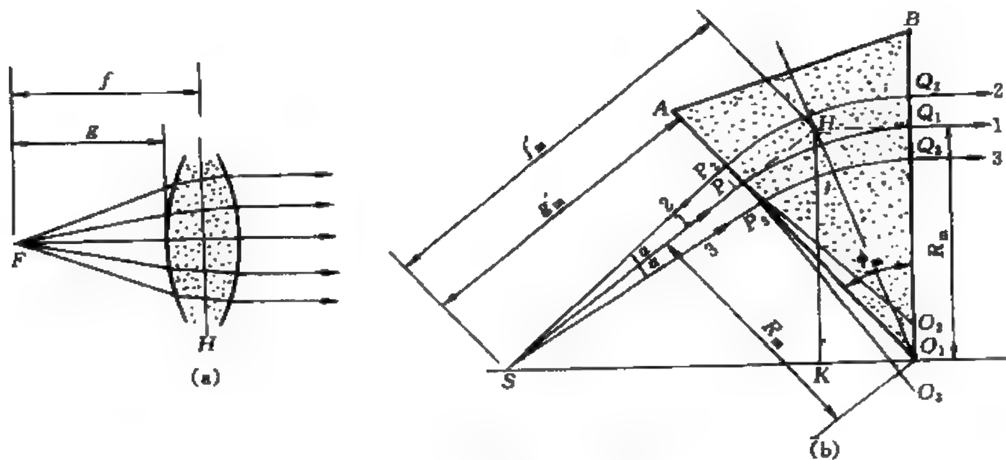



图 2-29 光学薄透镜与扇形磁场的类比

图 2-30 表示了两个薄透镜组合在一起的聚焦作用(a)及由一个厚透镜代替两个薄透镜的聚焦作用（b)，以及它们所对应的磁场类比图（c)、(d)。延用式（2-9）和（2-10)，对（c)来说有

$$g'_m=R_m\operatorname{ctg}\phi_1=l'_m \tag{2-11}$$

$$g''_m=R_m\operatorname{ctg}\phi_2=l''_m \tag{2-12}$$

同样，在（d）中，可得

$$\phi_m=\phi_1+\phi_2 \tag{2-13}$$

$$f_m=\frac{R_m}{\sin\phi_m} \tag{2-14}$$

$$g_m=R_m\operatorname{ctg}\phi_m \tag{2-15}$$

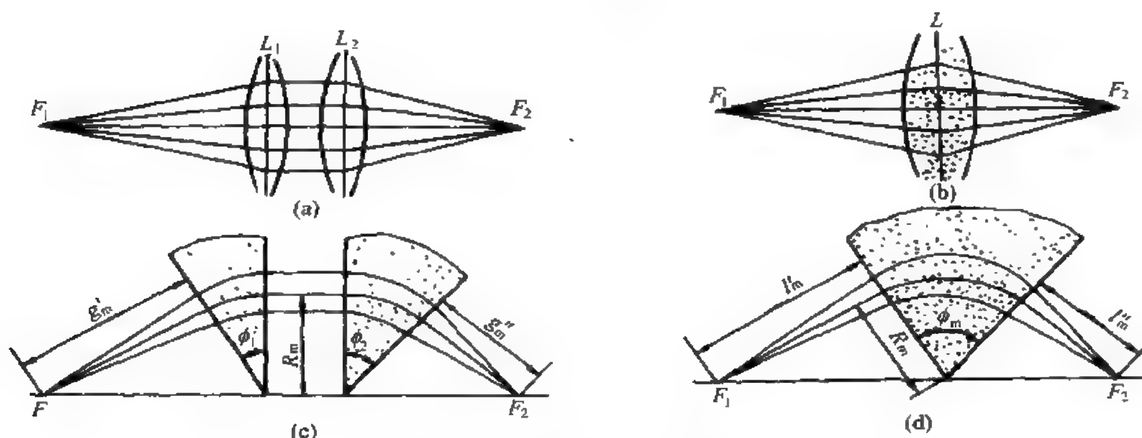



图 2-30　两个薄透镜组成的聚焦系统及一个厚透镜的聚焦系统及对应的扇形磁场聚焦系统

前面已介绍了光学厚透镜的聚焦公式，式（2-7)，与此相同，图（2-30)（d）所示的扇形磁场具有以下的聚焦公式：

$$(l'_m-g'_m)(l''_m-g''_m)=f'_mf''_m \tag{2-16}$$

已经证明在扇形磁场中，物方焦距与像方焦距相等，即 $f'_m=f''_m=f_m$，所以式（2-16）可写成：

$$(l'_m-g'_m)(l''_m-g''_m)=f_m^2 \tag{2-17}$$

式（2-17）就是扇形磁场的透镜公式，式中 $l'_m$、$l''_m$分别为物距和像距，$g'_m$、$g''_m$分别为物方和像方焦点距。$f_m$ 为焦距。凡符合公式（2-17）的磁场都具有离子的方向聚焦作用。所以这个公式又称为方向聚焦条件公式。

3. 磁场的色散作用

磁场除了方向聚焦作用外，另两个基本功能是质量色散和能量色散。为了介绍简单，直接将式（2-6）两边取对数后进行微分得：

$$\frac{\Delta R_m}{R_m}=\frac{1}{2}+\frac{\Delta M}{M}+\frac{1}{2}\frac{\Delta V}{V}-\frac{\Delta H}{H} \tag{2-18}$$

从式（2-17）知，$M$、$V$、$H$ 中任何一个的变化都将引起离子运动轨道半径的改变。先假定 $V$ 与 $H$ 不变，则得：

$$\frac{\Delta R_m}{R_m}=\frac{1}{2}\frac{\Delta M}{M} \tag{2-19}$$

这就是磁场的质量色散公式。图 2-31 表示了一个 180°磁场的质量色散情况，通常将由质量差 $\Delta m$ 所引起的几何距离 $D$ 称为质量色散。从图中知 $D=2\Delta R_m$。从式（2-18）得 $2\Delta R_m=R_m\frac{\Delta M}{M}$。因此得：

$$D=R_m\frac{\Delta M}{M} \tag{2-20}$$

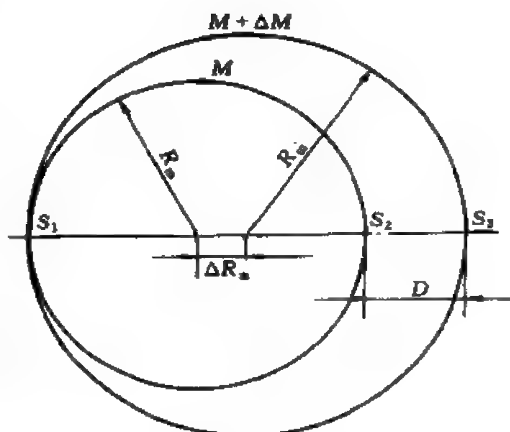



图 2-31　质量色散图

扇形磁场同样也有质量色散公式，但其推导及结果十分复杂，此处不作介绍。

质量色散是磁场的基本功能。$D$ 值的大小标志一个磁场质量分离本领的强弱。

式（2-18）中，若 $m$ 与 $H$ 不变，则得：

$$\frac{\Delta R_m}{R_m}=\frac{1}{2}\frac{\Delta V}{V} \tag{2-21}$$

即加速电压的微小变化 $\Delta V$ 将使离子的运动半径也产生一个变化 $\Delta R_m$。也就是说相同质荷比但不同能量的离子将在磁场中产生色散，即**能量色散**。由于加速电压 $V$ 与速度 $v$ 的固定关系［式（2-1）］，能量色散也叫**速度色散**。而且离子在加速前就存在的初始速度变量 $\Delta v$ 也可通过上式转换成 $\Delta V$。

4．单聚焦质量分析器

一个扇形磁场可构成一个具有方向聚焦本领的质量分析器。半圆形磁场也能达到上述目的。这就是通常称的单聚焦分析器。但由于磁场的能量色散作用，质量相同而能量不同（由初始速度或加速电场变化所引起的）的离子通过分析器后将不能聚集在一起，从而降低了分辨本领。因此，由单聚焦分析器构成的质谱仪都是低分辨率的仪器，只能进行对分辨率要求不高的测试工作。

提高分辨率要解决的问题是能量色散，而这仅靠磁场分析器是无法解决的。将静电场和磁场配合，有可能对离子进行能量聚焦，从而大大提高仪器的分辨率。下面先讨论静电场的几种功能。

5．静电场的能量色散作用

图 2-32 所示是一个扇形柱面电场，其半径为 $R_e$，电场强度为 $E$。离子 $m/z$ 经加速电压 V 加速后进入电场时受到电场力作用而作圆周运动，其离心力 $\frac{mV^2}{R_e}$ 与电场力 $zeE$ 平衡，即

$$\frac{mV^2}{R_e}=zeE \tag{2-22}$$

将式（2-1）代入上式，并整理得：

$$R_e=\frac{2V}{zE} \tag{2-23}$$

对上式两边取对数并微分得：

$$\frac{\Delta R_e}{R_e}=\frac{\Delta V}{V}-\frac{\Delta E}{E} \tag{2-24}$$

当 $E$ 不变时：

$$\frac{\Delta R_e}{R_e}=\frac{\Delta V}{V} \tag{2-25}$$

式 (2-25) 是静电场的能量色散公式，它表明能量变化 $\Delta V$ 将引起离子运动轨道半径的变化 $\Delta R_e$。这一点性质与磁场相同。

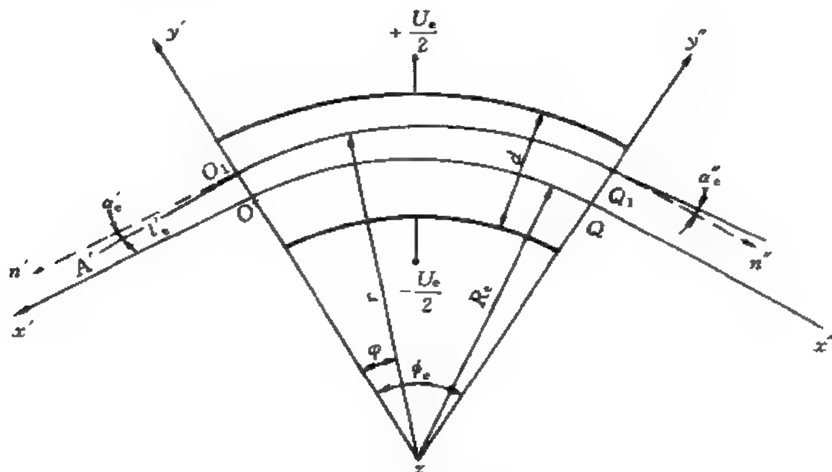



图 2-32　扇形柱面电场

6. 静电场的方向聚焦作用

与磁场一样，静电场也具有方向聚焦作用，而且研究证明，扇形柱面电场具有对称透镜的性质。它的透镜聚焦公式也可通过与光学透镜类比的方法获得。图 2-33 表示了一个光学薄透镜及一个与之类比的扇形柱面静电场以及它们各自的参数。

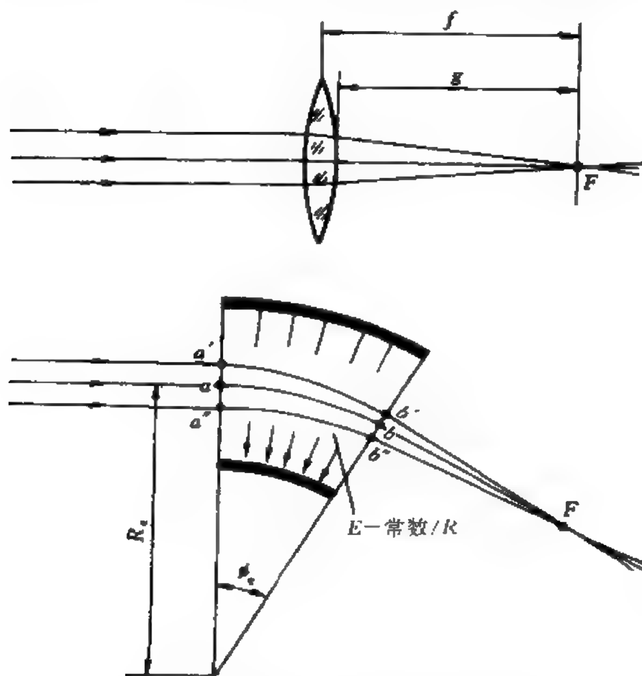



图 2-33　薄透镜与扇形柱面电场的类比

图 2-34 中的各参数其意义和磁场中各参数相同，下标 e 表示这些是静电场参数。通过类比方法，可得到静电场的透镜公式：

$$(l_e'-g_e)(l_e''-g_e)=f_e^2 \tag{2-26}$$

从上面的讨论知静电场具有方向聚焦及能量色散的作用。另外，静电场在质谱仪器中还起着能量过滤的作用。这指的是当离子的能量分散太大时，只要在静电场后面加一能量限制狭缝（在双聚焦质谱仪中叫 $\beta$ 缝），就能使那些分散太大的离子撞到狭缝上而被过滤掉。

7. 双聚焦的原理和条件

在讨论了磁场和静电场的一些性质之后，现在来讨论由静电场和磁场组

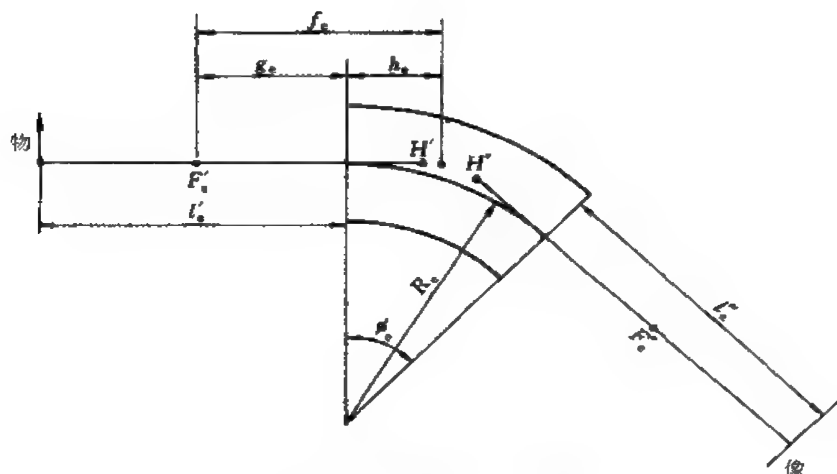



图 2-34 扇形柱面静电场的参数

合在一起时的作用，即方向、能量双聚焦作用。磁场具有方向聚焦、质量色散和能量色散的功能，而静电场具有方向聚焦、能量色散的功能。在一个由磁场和电场组成的分析器中，只要磁场和电场各自满足其自身的方向聚焦条件，分析器就具有方向聚焦的功能。能量聚焦的基本原理是：让静电场对离子的能量色散作用被磁场对离子的能量色散作用抵销，使质量相同而能量（即速度）有分散的离子在通过两个场后重新聚集在检测器的同一点。如图 2-35 中，一束离子进入静电场后，速度不同的离子发生了能量色散，速度慢的离子以较短的路径通过电场，而速度快的离子以较长的路径通过。在磁场中，由于磁场的能量色散作用又使速度慢的离子以较短的路径通过磁场，速度快的离子以较长路径通过。两个质量相同、能量不同的离子同时到达同一点。在磁场中由于质量色散作用，不同质荷比的离子得到了分离，到达不同点，从而得到质量分离。由此而总结出双聚焦的基本条件为：

① 电场和磁场应分别满足方向聚焦条件，即式（2-8）和（2-26)。这样组成的离子光学系统具有方向聚焦作用。

② 静电场产生的能量色散刚好被磁场产生的能量色散所抵销，这样能获得能量聚焦，或

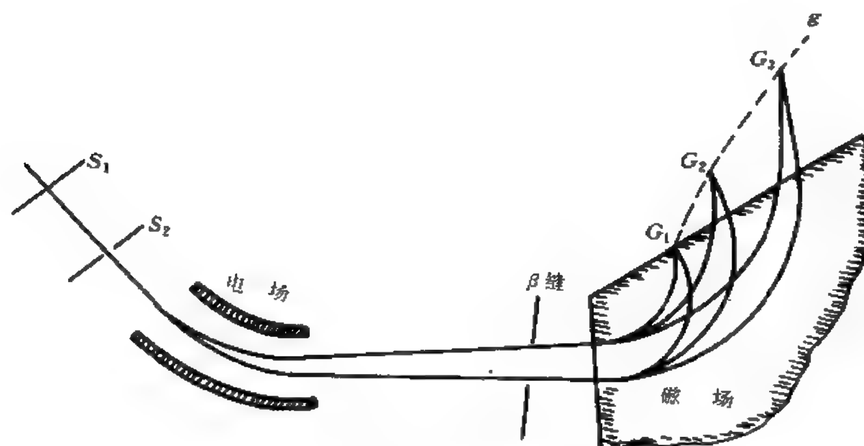



图 2-35 能量聚焦图

称为速度聚焦。

上面讨论的是最基本的双聚焦系统。双聚焦可分为一级双聚焦、多级双聚焦、单质量双聚焦及全质量双聚焦。

8. 扫描方式

从基本公式知，$m/z$ 与 3 个参数有关。对一台用照相板法作检测器的质谱仪，磁场强度 $H$ 与加速电压 $V$ 保持不变，不同 $m/z$ 值的离子具有不同的轨迹半径 $R$，从而落在照相板不同的位置，构成质谱图。目前大部分仪器采用扫描法，以电子技术检测信号。这样离子的轨迹是固定的，即 $R$ 不变，由基本公式知 $m/z$ 值与 $H^2$ 成正比，与 $V$成反比。通过改变 $H$ 与 $V$参数的任一个，就能达到扫描目的。改变 $V$ 值的方法称电扫描，改变 $H$ 值称磁扫描，两者各有优缺点。有些仪器两种方法均可采用，但永久磁铁型的质谱仪只能进行电扫描。电扫描的优点是扫描速度快，容易校正质量标尺。这种方法的缺点是，在不同电压值时，仪器的灵敏度、分辨率不同。特别是 $m/z$ 值较大时，$\bar{V}$值必然较小，灵敏度下降很严重。因为加速电压 $\bar{V}$值小时，无法使离子具有足够的速度进入分析器，并达到检测器，因此传输率变差。所以这种扫描方法不为质量范围宽的大型仪器所采用。

磁扫描使仪器能保持灵敏度、分辨率不随 $m/z$ 值而变。这种方法的一个缺点是扫描速度慢。新的电磁铁制造技术使这个问题得到某种程度的解决。测量技术的进步也使仪器校正变得比较方便。因此磁扫描法为大部分仪器所采用。磁扫描也可分为指数扫描与线性扫描两种形式。指数扫描根据磁场变化的物理现象而设计，而线性扫描法从用户的方便出发，比较直观。

## 二、飞行时间质量分析器

飞行时间分析器的质量分离原理极为简单，分析器只是一个长度一定的无场空间，离子经加速电压加速而进入分析器时，由于不同质量的离子其飞行速度不同，它们飞过一定距离所需时间也不同，质量小的离子飞行速度快先到达检测器，质量大的飞行速度慢后到，因而可以获得质量分离。

早在 30 年代就有人用这一原理进行了实验，40 年代已有这种仪器，50 年代时发展了较完善的脉冲型飞行时间质谱仪。

1. 基本公式

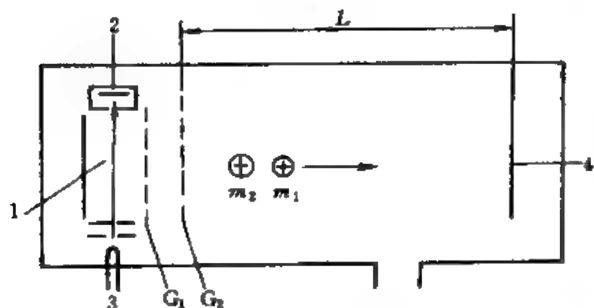



图 2-36 飞行时间质量分析器

1—电离室；2—电子接收极；3—阴极；4—离子接收极

飞行时间质量分析器的基本结构如图 2-36所示。样品受到阴极灯丝发出的电子轰击后变成离子，栅极 $G_1$ 上的负脉冲将离子引出离子室，$G_1$、$G_2$ 间的直流电压差 $\bar{V}$使离子受到加速并进入长度为 $L$ 的无场分析管道，最终按 $m/z$ 值不同先后到达离子接收极。

忽略离子的初始能量，离子经 $\bar{V}$加速后获得的动能为：

$$E=\frac{1}{2}mv^2=eV \tag{2-27}$$

由此可得离子的飞行速度为：

$$v=\sqrt{\frac{2eV}{m}} \tag{2-28}$$

它是质量 $m$ 的函数 。离子飞越长度为 $L$ 的分析管道所需时间为：

$$t=\frac{L}{v}$$

∴
$$t=L\sqrt{\frac{m}{2eV}} \tag{2-29}$$

或
$$m/e=\frac{2\overline{V}\,t^2}{L^2} \tag{2-30}$$

将 $e$ 换为 $z$ 后，得飞行时间质量分析器的基本公式：

$$m/z=\frac{2V}{L^2}\cdot t^2 \tag{2-31}$$

从式（2-31）知，$m/z$ 与时间 $t$ 呈平方关系。

2. 分辨率

飞行时间质量分析器的分辨率与分析管道的长度及加速电压有关。从式（2-31）可得：

$$\Delta m=\frac{2\overline{V}}{L^2}\ (t_1^2-t_2^2)$$

因此
$$\frac{m}{\Delta m}=\frac{t_1^2}{t_1^2-t_2^2}\approx\frac{t}{2\Delta t} \tag{2-32}$$

由式（2-29）和（2-32）知，增加分析管道长度 $L$ 将增加飞行时间 $t$，这有助于提高分辨率 $\frac{m}{\Delta m}$。又由式（2-27）及（2 28）知，提高加速电压 $V$ 将提高飞行速度 $v$，从而缩短飞行时间，降低分辨率。

另外两个对分辨率至关重要的因素是离子初始态时的空间分布及能量分布。如果这两个分布太大，将严重影响仪器的分辨率。有几种工作方式可以降低这些因素的影响。一个方法叫“全脉冲模式”。这种模式的一个特点是所有的工作状态全部由脉冲控制，而当离子化脉冲结束后立即在离子源施加另一个电压脉冲，迫使那些速度较慢的离子追上速度快的离子，以降低其空间分布的宽度。当分析脉冲开始时，所有离子几乎能同时被分析。另一种方法是“连续离子化模式”，连续的含意仅指离子化的过程较长［（50～100）$\mu s$］。这个模式能使离子源与栅极 $G_1$ 之间形成一个“离子阱”。在离子化过程中产生的大部分离子在此处滞留，而那些初始速度太快的离子则被一个小的电压偏置吸引过去，从而降低离子的初始能量分布，有利于提高分辨率。这个模式的另一优点是，由于离子化过程较长，形成离子较多，提高了仪器的灵敏度。还有一种方法叫“反射模式”，其简单原理如图 2-37 所示。离子不是直线飞行，而是在中途被反射后再到达检测器。这种方法有两点好处：① 系统具有某种形式的“双聚焦”功能，相同质量不同能量的离子被反射后能同时到达检测器；② 离子的飞行路程增加一倍。两者均对提高仪器的分辨率

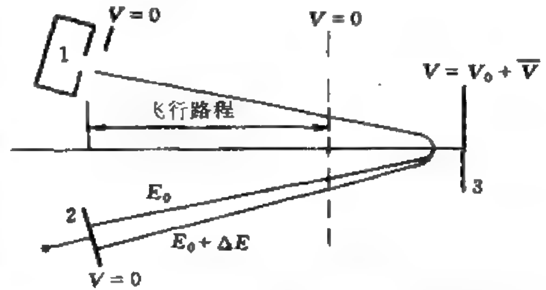


图 2-37　反射模式的飞行时间质量分析器

1—离子源；2—检测器；3—反射器

有益。

虽然采取了各种各样的方法进行弥补，飞行时间质量分析器还是不能在分辨率方面与双聚焦磁场型分析器或其他高分辨本领分析器相比，这限制了它的广泛应用。同时整台仪器的结构也显得复杂，因此这种质谱仪的商品化程度不高。

3. 其他特点

尽管飞行时间质量分析器在分辨率方面有欠缺，但它也有其自身独特的优点。这些优点使得它不可能被其他类型分析器取代。

首先是极快的分析速度。通过控制扫描频率，它能达到每秒 10 万次以上的扫描。即使扫描很宽的质量范围，也能达到每秒上万次的速度。这就使它能够监视化学反应的进行，研究动力学过程，检测并记录那些“转瞬即逝”的中间产物或最终产物。因此，它极适合于和激光解吸离子源、等离子体源相配合，进行特殊研究。

它的另一个优点是分析质量范围宽。从它的基本公式可知，$m/z$ 值取决于时间，如果增加分析脉冲的时间，就有可能检测到 $m/z$ 值很大的离子。从理论上说，$m/z$ 是没有上限的（不像磁场型仪器那样，一旦 $R$、$H$、$\bar{V}$值固定，可测定的最大质量范围就被限定了），只要在离子传输率方面加以提高，可获得很高的质量范围。目前用这种仪器分析 $m/z$ 值超过 10000 的样品已常见报道。

## 三、四极滤质器

四极滤质型质谱仪自 50 年代问世以来，目前已成为最主要的商品仪器之一。从数量上讲，它已取代磁场型仪器而居第一，而且有继续增长的趋势。这种仪器的特点是体积小、结构简单、造价低廉，且性能也不错。特别是对一般用途而言，其价值、性能均具有优势。早期的四极质谱仪的最大限制是质量范围小，一般在几百以内。新一代的仪器质量范围已达 4000，甚至更高。通常达到 1000 是不困难的。

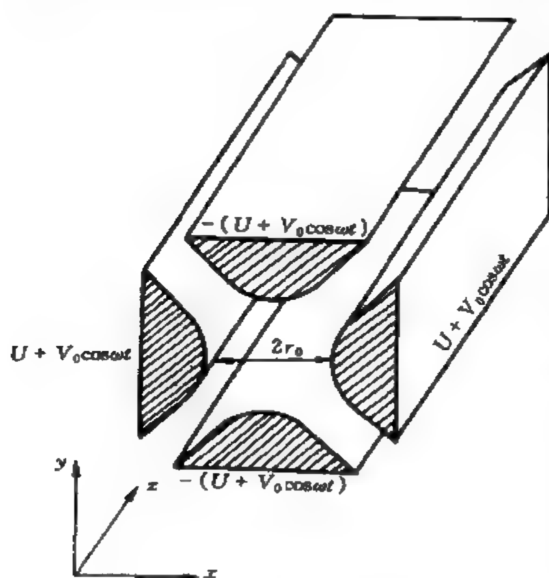


图 2-38 四极滤质器原理图

1. 基本原理

四极滤质分析器由四根相互平行并均匀安置的金属杆构成。金属杆的截面大都是双曲线，但也可简单地做成圆形或其他形状。图 2-38 是一种双曲截面四极滤质器的示意图。相对的两根极杆连在一起。在两组极杆上分别施加极性相反的电压。电压由直流分量和交流分量迭加而成。这样在电极间形成一个对称于 $z$ 轴的电场分布。离子束进入电场后，在交变电场作用下产生了振荡，在一定的电场强度和频率下，只有某种质量的离子能通过电场到达检测器，其他离子则由于振幅增大而最后撞到极杆上。图 2-39 表示了这种状态。离子的运动可由一组微分方程来描述。在图 2-38 中，$x$ 方向上施加的电压为 $U+\bar{V}\cos\omega t$，$y$ 方向上施加的电压为 $-(U+\bar{V}\cos\omega t)$。因此在电极间任一位置（$x$、$y$、$z$）处的电位 $\Phi$ 可用下式表示：

$$\Phi=\frac{(U+\bar{V}\cos\omega t)\ (x^2-y^2)}{r_0^2} \qquad (2\text{-}33)$$

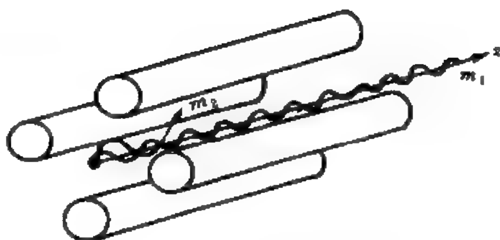



图 2-39　不同质荷比的离子在四极滤质器中的运动

式中 $U$ 是电压的直流分量、$\bar{V}$ 是交流分量的幅值，$\omega$ 是圆频率，$t$ 是时间，$r_0$ 是电场中心至电极端点的距离。

当质荷比为 $m/e$ 的离子从 $z$ 方向进入电场时，由于电场的作用，其运动轨迹可用下述方程描述：

$$m\frac{d^2x}{dt^2}+\frac{2e\ (U+\bar{V}\cos\omega t)}{{r_0}^2}x=0 \qquad (2\text{-}34)$$

$$m\frac{d^2y}{dt^2}-\frac{2e\ (U+V\cos\omega t)}{r_0^2}y=0 \qquad (2\text{-}35)$$

$$m\frac{d^2z}{dt^2}=0 \qquad (2\text{-}36)$$

设：

$$\omega t=2T$$

$$\frac{8eU}{mr_0^2\omega^2}=a$$

$$\frac{4e\bar{V}}{mr_0^2\omega^2}=q$$

则式（2-34）、（2-35）分别变成了马绍方程（Mathieus Equation）

$$\frac{d^2x}{dt^2}+\ (a+2q\cos2T)\ x=0 \qquad (2\text{-}37)$$

$$\frac{d^2y}{dt^2}-\ (a+2q\cos2T)\ y=0 \qquad (2\text{-}38)$$

式（2-37）、（2-38）是这个振荡体系的数学表达式，方程的一般解可以自然指数形式表示：

$$x(T)=Ae^{\mu T}\cdot\sum_{n=-\infty}^{+\infty}Cne^{inT}+Be^{-\mu T}\cdot\sum_{n=-\infty}^{+\infty}Cne^{-inT} \qquad (2\text{-}39)$$

式中 $A$、$B$ 为积分常数，$C_n$、$\mu$ 是由 $a$ 和 $q$ 决定的常数。这种解可以分为不稳定和稳定解两类。若是稳定解，$x(T)$随 $T\rightarrow\infty$ 而趋于零或取有限值，表明离子在 $x$ 方向作有界振荡后通过四极场。若是不稳定解，$x(T)$随 $T$ 的增大而不断增大，即振幅不断增加，最终离子撞到 $x$ 电极上。解的稳定与否取决于 $a$ 和 $q$ 的数值。图 2-40（a）的阴影部分所对应的 $a$、$q$ 值表示 $a$、$q$ 取这些值时，$x(T)$有稳定解。同理，离子在 $y$ 方向的运动也有类似的稳定解和不稳定解。图 2-40（b）表示离子 $y$ 方向运动稳定解所对应的 $a$、$q$ 值。只有在 $x$、$y$ 方向上都有稳定解时，离子才能通过四极场到达检测器。图 2-40（c）表示 $x$、$y$ 方向均有稳定解时所对应的 $a$、$q$ 取值范围。

2. 分辨率

与双聚焦磁场质谱仪比较，四极质谱仪在分辨率方面欠缺较大。但精心设计的四极质谱仪也能达到较高（大于 10000）的分辨率。

极杆长度是分辨率的一个决定因素。极杆越长、分辨率就越高，但同时仪器的几何尺寸也增大。因此，增加极杆长度的方法只在一定的场合才采用。

离子进入分析器时的状态对分辨率也有影响。在磁场型分析器部分已仔细地分析了离子进入分析器时的初始状态对分辨率的影响。虽然四极滤质器的数学表示式（2-37）、（2-38）不

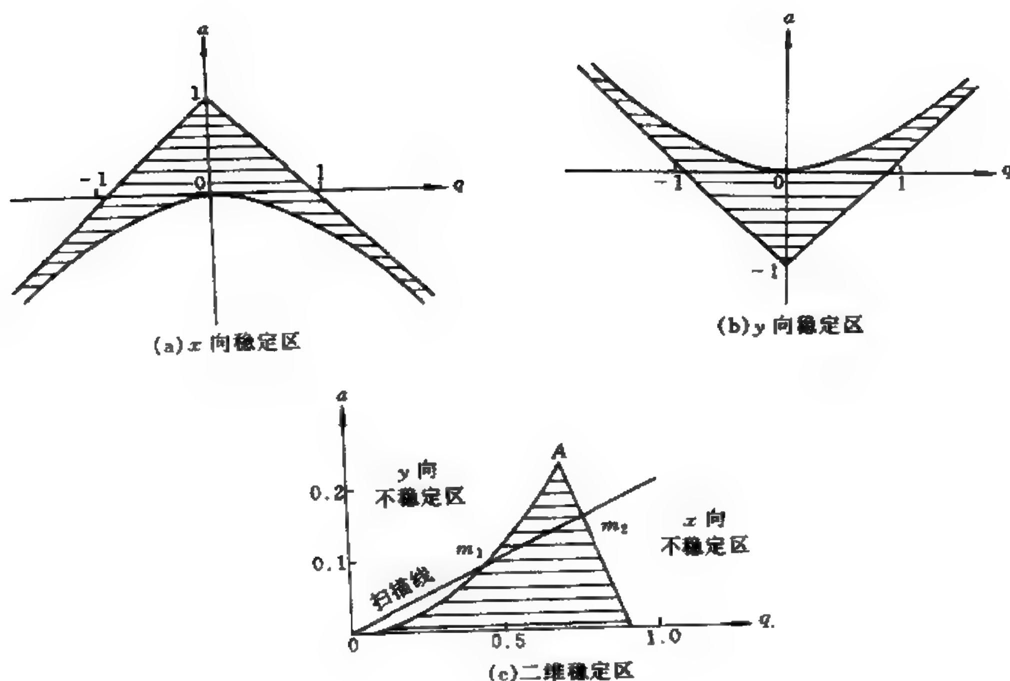



图 2-40　四极场的稳定图

涉及到离子的初始状态，实际上离子的初始速度与方向都对仪器的分辨率有影响。离子入口处与出口处的边缘场效应也是影响的因素之一。

从图 2-40（c）可知，当 $a/q$ 值较小时，稳定区较宽，表示较宽质量范围的离子可稳定振荡速过分析器。当 $a/q$ 值增大时，这个区域逐渐缩小，在顶点时只有一种质量的离子能通过。因此，提高 $a/q$ 值可提高分辨率。$a/q$ 值的提高可通过调整 $U/V$ 值获得。在四极场中，分辨率 $R$ 与离子传输率 $T$（$=I/I_0$）之间大致上保持反比例关系，即 $R \cdot T$ 基本保持不变。在低分辨区，传输率 $T$ 几乎为 1，在高分辨区，传输率随分辨率的提高而快速下降（见图 2-41）。

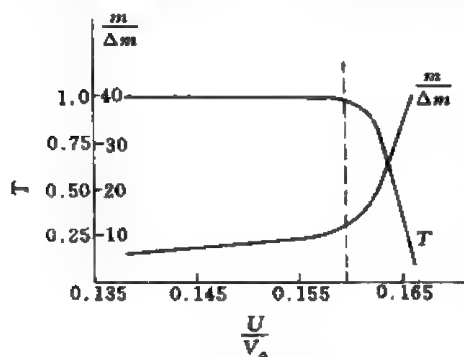



图 2-41　四极质谱计分辨率、传输率与 $U/V_0$ 的关系

分辨率还可用一个实验公式表示：

$$\frac{m}{\Delta m}=\frac{f^2L^2m}{kzv} \tag{2-40}$$

式中，$f$ 为交流频率，$L$ 是极杆长度，$z$ 是电荷数，$v$ 在这里表示加速电压，以避免与交流分量的幅值混淆，$k$ 为常数。从这个式子可知，分辨率与 $f^2$、$L^2$ 成正比。$L$ 与 $R$ 的关系前面已经提到。提高 $f$ 值也可增加分辨率，但这与提高质量范围有矛盾。

将上式变换得：

$$\Delta m=\frac{kzv}{f^2L^2} \tag{2-41}$$

这个式子右边的几个参数一般保持不变，即不论在哪一个质量值，$\Delta m$ 是定值，这样式（2-40）可简单地写成：

$$\frac{m}{\Delta m}=K'm \tag{2-42}$$

可见$\frac{m}{\Delta m}$随 $m$ 的增加而增加。目前不少商品的四极质谱仪的分辨率指标就是以式（2-42）的形式给出的。

3. 扫描方式

与磁场型仪器比较，四极质谱仪的扫描速度更快。这是因为磁场分析器采用改变磁场强度的方法进行扫描，这就无法避免磁滞效应。而四极分析器以电参数扫描，能以很快的速度进行。

在四极分析器中质量 $m$ 与其他参数之间的关系可简单地用下式表示：

$$m=K\frac{V}{f^2r_0^2} \tag{2-43}$$

式中，$V$ 为交变电压分量的幅值，$f$ 为频率，$r_0$ 为四极场半径，$K$ 为常数。这个式子中只有 $V$ 与 $f$ 是可变的，所以扫描既可通过改变 $V$ 值，也可通过改变 $f$ 值完成。大多数情况下是通过改变 $V$ 值（同时改变 $U$ 值而保持 $U/V$ 值恒定）进行扫描的。因为 $V$ 与 $m$ 成线性关系。另外从式（2-41）可知 $f$ 改变时，$\frac{m}{\Delta m}$也将变化。

## 四、傅里叶变换离子回旋共振质谱仪

傅里叶变换质谱是近十几年中发展起来的新技术。它以检测各种离子的回旋频率的方法来获得质谱。从这一点讲，它与其他的质谱仪有本质的区别。因为其他的质量分析器都是将各种不同质量的离子从空间位置上或时间上分开，而这种方法应用快速傅里叶变换方法将离子的频率信号转换为质谱信号。傅里叶变换质谱具有不少优点，主要表现在分辨率高，而且灵敏度随着分辨率的提高而提高。还有，在不增加任何设备的情况下，它就具有多级串联质谱的功能。所以它在近年来发展极快。几种商品仪器达到了较成熟的程度，如美国 Nicolet 的 FTMS-2000 及瑞士 Spectrospin 的 CMS-47。

傅里叶变换质谱(FTMS)是在离子回旋共振质谱（ICRMS）技术基础之上发展起来的。所以又可称为傅里叶变换离子回旋共振质谱（FTICRMS）。早在 30 年代就产生了离子回旋共振的概念。后来制造出了小型商品回旋质谱计（Omegatron）及离子回旋共振质谱仪。

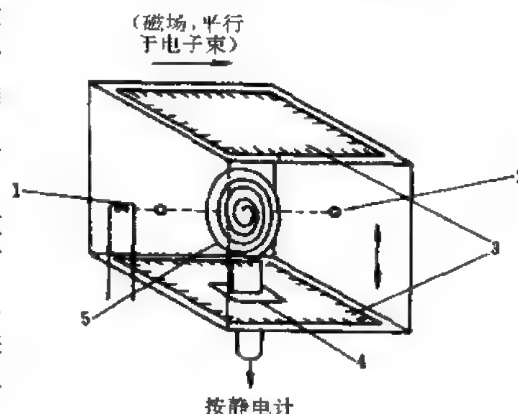



图 2-42　小型回旋质谱计简图

1—热丝电子发射器；2—电子束；3—射频极板；4—离子收集器；5—共振离子途径

1. 离子回旋共振质谱的概念

图 2-42 是一个小型回旋质谱计的示意图。它集离子源、分析器和检测器于一室，在室中央样品受电子轰击而变成离子，在离子初速度 $v$ 及磁场 $H$ 的作用下，离子作垂直于磁场的圆周运动，其频率为 $f$。离子所受的磁场力与离心力平衡，即：

$$\frac{m\cdot v^2}{r}=eHv \tag{2-44}$$

或
$$\frac{V}{r}=\frac{eH}{m}=\omega \tag{2-45}$$

因为$\frac{v}{r}$就是角频率 $\omega$，它与 $f$ 的关系为：

$$f=2\pi\omega \tag{2-46}$$

因此
$$f=\frac{2\pi eH}{m}=K\frac{eH}{m} \tag{2-47}$$

式中，$f$ 为离子回旋频率，$H$ 为磁场强度，$K$ 为常数。从这个式子可看出，当 $H$ 固定时，频率 $f$ 与离子质量 $m$ 成反比，上式也可写成（用 $z$ 代替 $e$）：

$$m/z=K\frac{H}{f} \tag{2-48}$$

为了在检测器上收集到质谱信号，在射频极板上施加一个射频电场，当这一射频电场的频率与回旋离子的频率相等时，就发生共振，离子从射频场吸收能量，其回旋半径增加，最后撞到检测器上。对射频电场的频率进行扫描，就可在检测器上收集到各个 $m/z$ 值的离子，经放大处理后，就变成一张质谱图。质谱的质量范围由频率 $f$ 的范围决定。当磁场强度已知时，很容易计算出 $m/z$ 与 $f$ 之间的对应值。例如当 $H=1.5T$（15000Gs）时，对应于 $m/z$1～500u 的 $f$ 范围是 25MHz～50KHz。

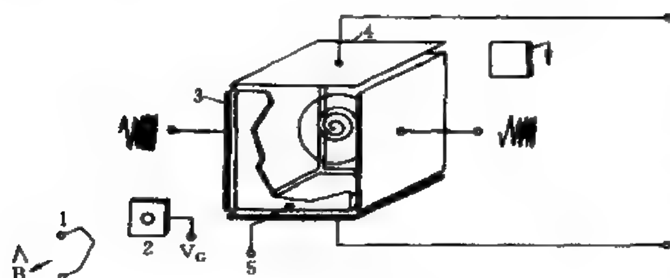



图 2-43 傅里叶变换质谱

1—灯丝；2—栅极；3—传输板；4—接收板；5—V 阱

2. 傅里叶变换质谱的基本概念

图 2-43 是一个单室傅里叶变换质谱分析室的示意图。它与传统的离子回旋共振分析室结构大致相同，区别在于它没有离子收集器，而代之以两块接收板（Receiver Plate）。离子在室中央形成后就以其自然频率 $f$ 作回旋运动，其值由式（2-47）决定。但即使是相同 $m/z$ 值的离子其运动也是混乱的，因而无法测定信号。

为了使离子的运动具有规律性，可以和经典的离子回旋共振法一样，对离子施加一个射频电场扫描，其频率范围对应于所要检测的离子的自然频率值。当扫描电压频率与离子回旋频率相等时，离子吸收能量，跃迁到较大的轨道，最后所有吸收了能量的离子在相近轨道上作规律性回旋运动。图中的传输板（Transmitter Plate）作用就是发出射频信号。

分析室的上下两极板称为接收板。实际上接收板不与回旋离子接触，而是通过正负带电粒子相吸的原理获得由回旋离子在极板上感应出来的电信号。

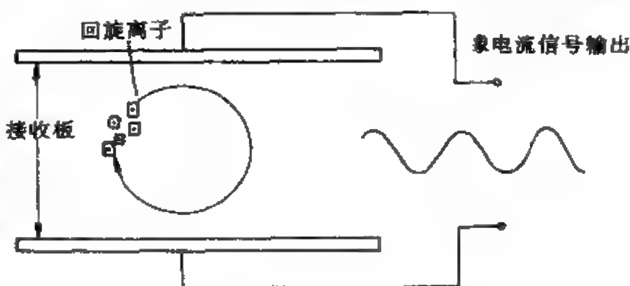



图 2-44 像电流产生原理

图 2-44 更清楚地显示了感应电信号产生的原理。离子在两块金属接收板之间作回旋运动。当同一质量的正离子接近上极板时，由于其带正电，就吸引接收板上的电子。同样当这些离子运动到接近下极板时，就吸引这块板上的电子。随着离子的运动，接收板上的电子也作规律性运动。当将上、下两板联接成电路时，电子的运动就变成了一个电信号。我们

把这个信号称作像电流（Image Current），它是一个衰减的余弦波形，可写作 $Ae^{-\beta t}\cos(2\pi f_0 t)$。实际上在同一时刻不同质荷比的离子分别产生与其相应的像电流。因此，在电路输出端得到的是一个各种频率的正弦波迭加而成的时域信号，各分量的强度对应于离子的数量。

如果能将这个时域信号中的每个正弦波分量的频率和幅值都加以鉴定，就能获得各离子所对应的 $f$ 值及强度。傅里叶变换法正好具备这种本领。

傅里叶变换是一种时域函数转换为频域函数的数学方法，可简单地以式（2-49）表示：

$$Ae^{-\beta t}\cos(2\pi f_0 t)\rightarrow\frac{A[\beta-j2\pi\Delta f]}{[2\pi(\Delta f)^2+\beta^2]} \tag{2-49}$$

式中，$\Delta f=f-f_0$，$j=\sqrt{-1}$

现代计算机技术已能进行快速傅里叶变换（FFT）运算，所以输出的像电流经放大、滤波及模/数转换后直接输入计算机，由计算机作快速傅里叶变换运算后输出频率信号，每个频率信号对应一个 $m/z$ 值。$f$ 与 $m/z$ 的关系可通过式（2-48）确定。在实际操作时，用标准样品作标定以避免由系统不稳定或其他原因引起的误差。这些工作都在计算机控制下完成。

3. 实际工作方式及仪器

傅里叶变换质谱的工作在脉冲控制下进行。整个分析过程可分为分析室的清洁（Quench）、离子形成（Ion Formation）、离子激发（Ion Excitation）、离子检测（Ion Detection）、计算等几步。图 2-45 基本解释了工作全过程。

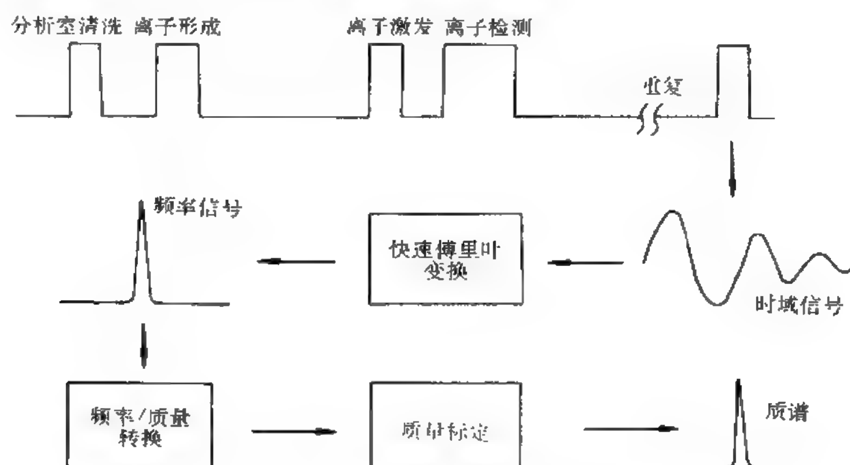



图 2-45　FTMS 的工作流程

开始工作时，先将分析室中残存的离子清除掉。这通过在分析室的阱集板（Trapping Plate）上施加一个脉冲电压而达到。在脉冲电压作用下，所有残存离子全部撞到阱集板上。离子化脉冲控制样品的离子化时间，离子化的方法仍然是电子轰击。在离子形成至离子激发之间有一个可变延时，这为样品的化学电离或离子-分子反应提供了方便。在实际中这个延时在几毫秒至几秒之间。化学离子化的程度可通过调节反应气压力及时间来控制，对于没有反应气而仅在样品间反应的现象，叫做自身化学离子化（Self-CI）。

接下去的离子激发、检测及傅里叶变换等步骤，在叙述基本原理一段中已作了介绍，这里不再重复。在实际测量时，常多次重复傅里叶变换之前的过程，并将每次检测所获信号迭加以获得足够的信噪比（$S/N$）。

上面介绍的仪器属于单室（Single Cell）质谱仪。它集离子化和分析检测于一室，使主机

结构简单。但单室的仪器有几个不足之处，主要是它要求室内的真空度极高（$10^{-9}$Torr 数量级[1]）。这是因为被检测的离子在室内高速旋转，真空度不够高时，它们与气体分子碰撞而碎裂的几率增加，这将严重影响灵敏度和分辨率。因此，单室仪器不适合那些样品气压或背景气压较高的场合。一种典型情况就是色质联用（GC-MS）。所以单室仪器的使用局限较大。

解决上述问题的一个办法是用双室（Dual Cell）替代单室。图 2-46 是双室的示意图。一个长方形的室在中间被一块导板一分为二。导板的一边处于较低真空状态（$10^{-3}$～$10^{-7}$Pa），叫源区（Source Region）；另一边处于高真空状态（$10^{-7}$Pa），叫分析区（Analyzer Region）。导板的中央有一小孔，供输送离子之用。样品在源区被离子化后，在热扩散及磁力线作用下，向分析区迁移。离子的运动可通过调节导板上的电位控制，同时这块导板也作为阱集板起作用。这一设计使仪器的分析室保持要求的高真空，又能进行真空度要求较低的离子化。这样，FTMS 能够与 GC 结合起来。而且很多其他的离子化方法也能应用到 FTMS 上，如激光解吸，二次离子法等。就现代的质谱仪而言，这些离子化方法是必需的。

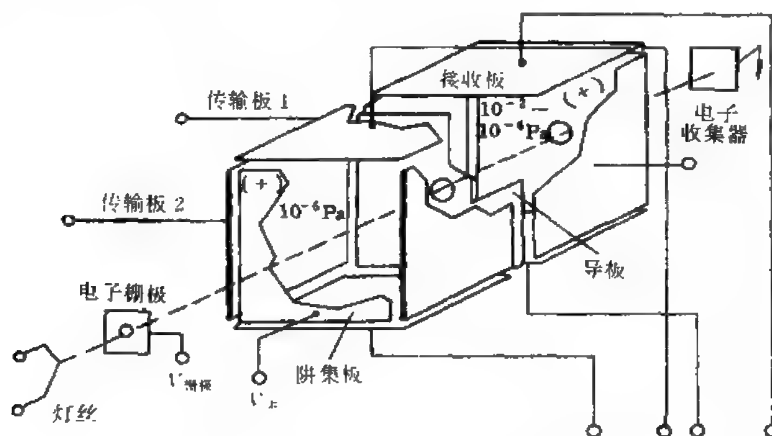



图 2-46　双室 FTMS 示意图

还有的设计采用传统的方法，将离子源与分析区分开，样品在离子源电离后，再用电学方法输送到分析区。图 2-47 是这种方法的一个示意图。

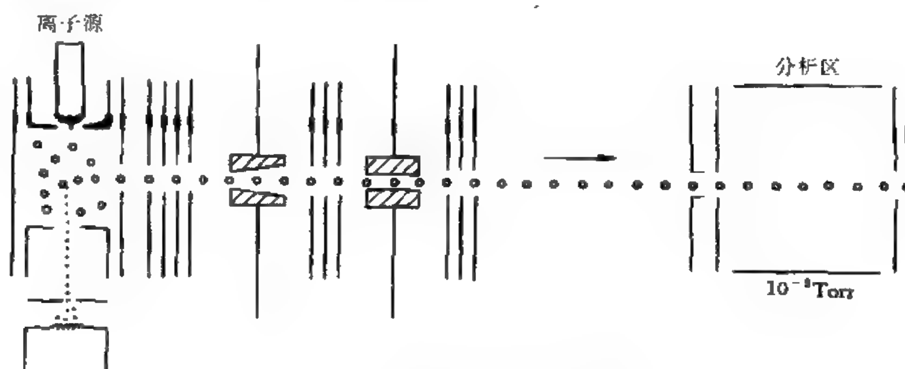



图 2-47　离子源与分析区分离

1Torr＝133.322Pa

[1] 1Torr＝133.322Pa。

目前的商品仪器都考虑到了真空问题，所以采用了上面介绍的技术以使新离子化方法与FTMS结合起来。

4．FTMS的特点与前景

FTMS能达到其他仪器所达不到的高分辨率，这一点是这种仪器的最主要优点。图2-48是全氟三丁胺的碎片$C_3F_5^+$的质谱峰，根据半峰高处峰宽定义，其分辨率达到$1.1\times10^7$。

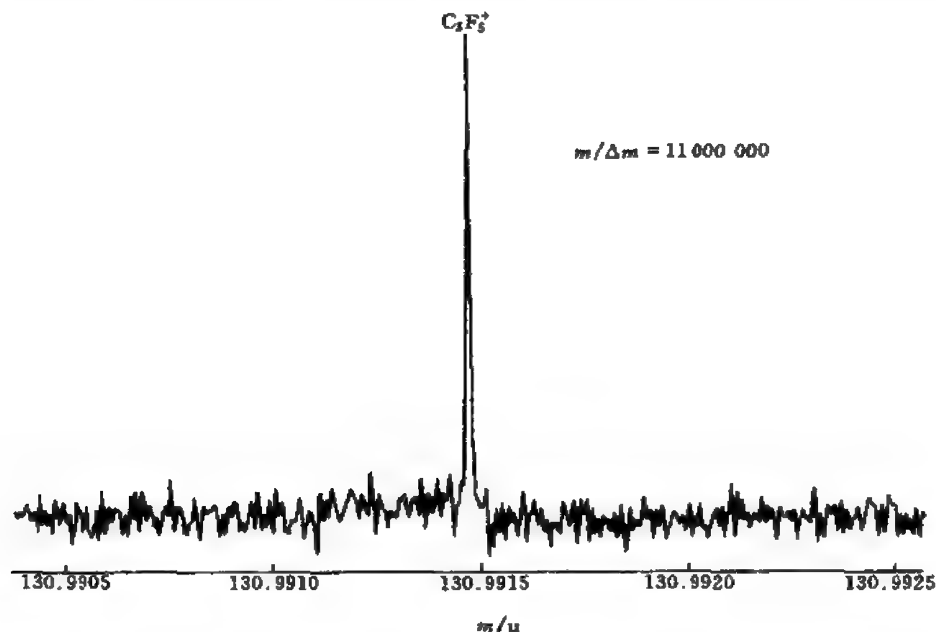



图 2-48　FTMS的分辨本领

$H=4.7$T

分辨本领取决于仪器的真空度及磁场强度与稳定性。分辨率的降低主要是由于离子与中性分子碰撞后产生衰变引起的，所以可用一个衰变常数$\tau$来表示分辨率，即

$$R=\frac{1}{2}\omega\tau=\pi f_0\tau \qquad (2\text{-}50)$$

式中的$\tau$与式（2-49）中的$\beta$关系为$\beta=\frac{1}{\tau}$。

式（2-50）在应用时较困难。另一个常用的表示分辨率的式子为：

$$R=\frac{M}{\Delta M}=\frac{\omega}{\Delta\omega} \qquad (2\text{-}51)$$

将式（2-47）代入得：

$$R=\frac{eH}{M\Delta\omega} \qquad (2\text{-}52)$$

从式（2-52）知，分辨率与磁场强度$H$成正比，而与质量$m$成反比。所以当给出分辨率指标时，必须指出其相应的$m/z$值。

FTMS均使用超导技术，这对分辨率是十分重要的。因为超导磁场既有较高的场强又十分稳定。

灵敏度不高是FTMS的一个主要缺陷，这主要是因为FTMS检测的是离子的回旋频率，所获得的像电流只能用电子线路放大，而不能像其他仪器那样采用电子倍增器来获得高增益。

但FTMS的一个优点是其灵敏度随分辨率的提高而增加。在磁场型仪器中,为了提高分辨率就必须将各狭缝调小,因此降低了传输率。四极质谱也有同样的问题,分辨越高,灵敏度越低,这是一对矛盾。在FTMS中,分辨率的提高必须增加数据采集时间,而这同时也增加了灵敏度。

FTMS的另一个突出优点是在不增加任何仪器硬件的条件下能进行串联质谱测定。而且可达到多级串联，只要离子能保持足够的强度。已有获得五级串联质谱测定数据的报道。串联质谱对于分析未知物的结构特别有意义。而用磁场型仪器获得串联质谱功能势必大大增加仪器的复杂程度和成本。

从仪器的构造来看，FTMS不存在一整套离子光学聚焦系统，也不需要高电压，仪器扫描速度极快，仪器的状态控制可由计算机完成，正负状态切换十分方便，这些都是其优点。但有几个方面对仪器有极高的要求。首先是要有快速、大容量的计算机，其次是高稳定性、高强度的磁场，超导技术的应用增加了仪器的日常维持成本。另外对真空技术的要求也很高。这几点加在一起使得仪器的复杂程度及成本大为提高。

FTMS技术是建立在计算机技术与超导技术基础之上的。它是质谱技术的一个新领域。有人认为，在核磁共振和红外光谱学方面，傅里叶变换技术已占主导地位，在不久的将来，这种技术也将主宰质谱领域。从目前的情况看，FTMS仍无法与磁质谱相提并论，这不仅仅是因为其价格昂贵，从技术上讲也还不完全成熟，有些优点还只是理论上的推导。灵敏度低的问题仍是一个大缺陷。已有几家公司推出了一些新型号的商品仪器，从性能上讲还不如磁质谱稳定。当然FTMS作为一种新的质谱技术，将会占据越来越重要的位置。

### 五、其他类型的质量分析器

除了前面所述的几种质量分析器外,还有许多其他类型的分析器。表2-1列出的各种分析器所构成的质谱仪，其中一部分仪器已成为历史旧物。这里仅介绍几种相对来说较为常见的仪器。

1. 摆线型聚焦质谱仪（Cycloidal Focusing Mass Spectrometer）

这种仪器的分析器由一个匀强磁场迭加一个与之垂直的匀强电场构成。离子源出来的离子射入分析器后，同时受磁场和电场的作用而作摆线运动。分析器的特点是能将从离子源射出的具有相同 $m/z$ 值而能量与出射角有分散的离子最后聚焦到收集狭缝处。图2-49 (a) 表示了离子的轨迹，(b) 是一种仪器的简图。质量扫描可通过改变电场或磁场强度而达到。式(2-53) 是这种分析器的基本方程：

$$m/z=\frac{KH^2}{2\pi E} \tag{2-53}$$

式中，$H$ 为磁场强度，$E$ 为电场强度，$K$ 为常数。

这种仪器能达到较好的分辨率和较高的质量范围。

2. 射频质谱计（Radio-Frequency Mass Spectrometer）

有几种质谱分析器应用了射频电压，如四极滤质器等，但有一种质谱计被专门称为射频质谱计。它的分析器原理如图2-50所示。

分析器由一些电位不同的栅极组成。栅极1、3、5、7处于地电位,2、4、6上则施加射频电压 $U=U_0\sin(\omega t+\theta)$,离子在经过一组栅极(1→2)时,在射频电压作用下,获得能量而加速。能量的增加值与射频电压的相角 $\theta$ 有关,与射频电压同相的离子所获得的速度增量为：

$$\Delta v=sf \tag{2-54}$$

式中，$s$ 为栅极间距，$f$ 为射频频率。

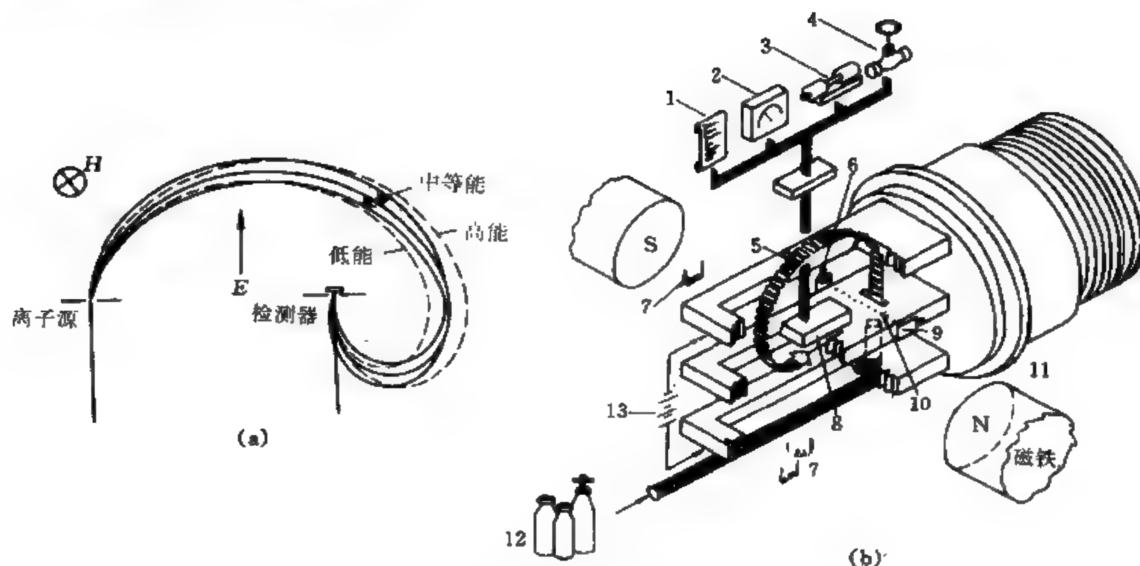



图 2-49 摆线聚焦质谱仪

(a) 离子轨迹；(b) 仪器

1—记录器；2—指示表；3—伺服机构；4—阀；5—待记录离子的途径；6—热丝；7—极板加热器；8—收集极；9—阳极；10—电子束；11—摆线管；12—试样；13 护环的静电场电压

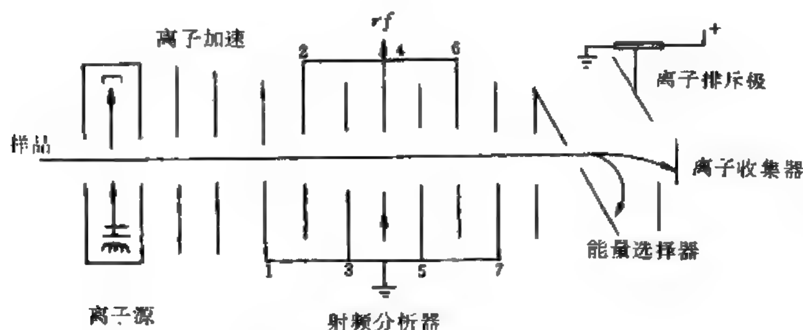



图 2-50 射频质谱计示意图

$rf$—交变的射频

离子经过每一组栅极都有同样的过程。离子通过所有栅极后速度的差异变大。在检测器前施加一个抑制电压以排斥那些能量小于某一阈值的离子，使得只有能量最大的离子才到达检测器被检测。根据式（2-1）和（2-54）可得射频分析器的基本公式：

$$m/z=\frac{0.266\bar{V}}{s^2f^2} \tag{2-55}$$

式中，$\bar{V}$是加速电压，单位为 V；$f$ 是射频频率，单位为 MHz；$s$ 为栅极间距，单位为 cm，常数 0.266 是单位换算的结果。

通过改变射频频率即可进行扫描。

3. 同步质谱计

同步质谱计的原理与离子回旋共振质谱计相同，它们都让离子在均匀磁场中作 360°回

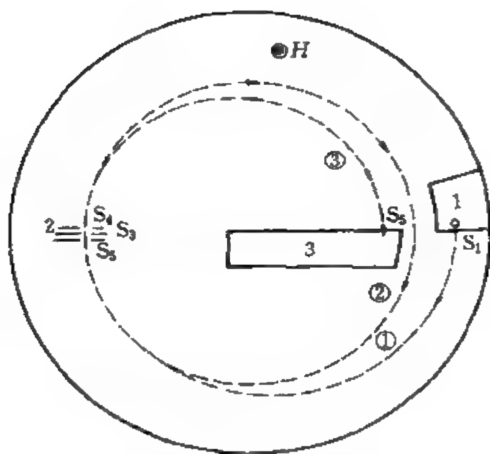



图 2-51　同步质谱计原理图
1—离子源；2—离子束调变器；
3—检测器（电子倍增管）

转。不同之处在于，离子回旋共振质谱对离子施加射频电压，让其吸收能量而增加运动半径，而同步质谱计则采用脉冲电压使离子减速而缩小运动半径，仪器的检测器置于半径小的地方。图 2-51 是这种质谱计的原理图。

离子进入磁场后进行圆周运动，当偏转 180°到达由 $S_2$、$S_3$ 和 $S_4$ 等狭缝电极组成的离子束调变器时，受到施加在 $S_3$ 上的正脉冲电压作用而减速，因而以较小的轨道半径继续作圆周运动。此后，每经过 $S_3$ 一次，就受到同步正脉冲的减速，最终撞到检测器上。离子的回旋频率仍可用式（2-47）表示，即 $f=\frac{2\pi eH}{m}$。到达检测器离子的 $m/z$ 值由脉冲减速电压控制。通过改变脉冲电压频率能进行 $m/z$ 扫描。

4. 单极质谱计（Monopole）

单极质谱计的原理与四极滤质器一样。它利用双曲线电场的一部分，用一根双曲线形电极和一个直角电极组成质量过滤器（图 2-52）。其数学表达式也和四极滤质器相同。

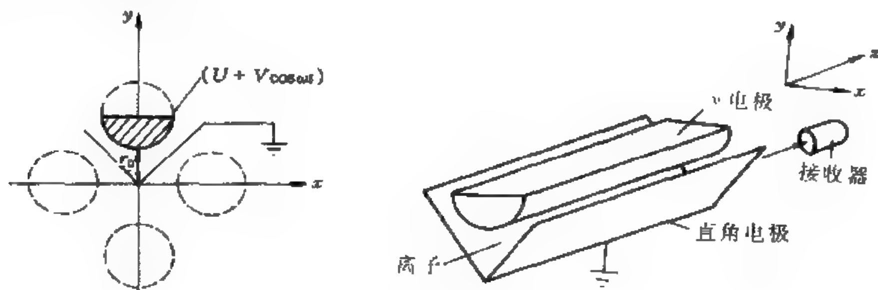



图 2-52　单极质谱计原理图

5. 离子阱质谱仪（Ion Trap Detector）

离子阱近几年开始作为一种简易质谱计而崭露头角，而它的发明却是 30 年前的事。目前一般将它与毛细管气相色谱仪联用，作为色谱的检测器。它的离子源与质量分析器同处一室。由色谱仪流出的组分直接送入兼作离子源和分析器的“阱”内。阱由一对终端帽和一对环形电极构成。图 2-53 是阱的一个剖面图。离子阱的质量分离原理类似于四极滤质器，在终端帽与环形电极间加一电压 $U+V\cos\omega t$，$U$ 为直流分量，$\bar{V}$ 为射频分量的幅值，$\omega$ 为角频率。由这个电压在阱内产生一个电场。场内任一处（$z$、$r$）的电位为

$$\Phi=(U+\bar{V}\cos\omega t)\frac{r^2-2z^2}{2r_0^2} \qquad (2\text{-}56)$$

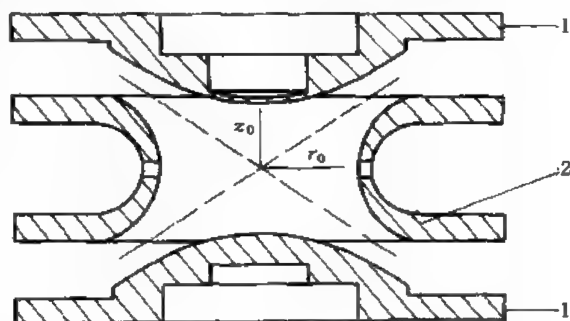



图 2-53　离子阱检测器的一种电极结构
1—终端帽；2—环形电极

离子在场内的运动方程为

$$m\frac{d^2z}{dt^2}-\frac{2e(U-V\cos\omega t)}{r_0^2}\cdot z=0 \qquad (2\text{-}57)$$

$$m\frac{d^2r}{dt^2}+\frac{2e(U-V\cos\omega t)}{r_0^2}\cdot r=0 \qquad (2\text{-}58)$$

令

$$a=-4eU/mz_0^2\omega^2$$

$$q=-2e\overline{V}/mz_0^2\omega^2$$

$$T=\omega t/2$$

则

$$\frac{d^2z}{dT^2}+(a+2q\cos 2T)z=0 \qquad (2\text{-}59)$$

$$\frac{d^2r}{dT^2}-(a+2q\cos 2T)r=0 \qquad (2\text{-}60)$$

式（2-59）、(2-60）即为马绍方程。只有当 $a$ 和 $q$ 取一定范围的值时，方程才有稳定解。其形式如式（2-39)。离子在场内的稳定区如图 2-54 所示。所有落在稳定区内的离子就一直被约束在阱内。

与四极滤质器不同的是，离子阱收集检测的是稳定区以外的离子。当改变 $a$、$q$ 值时，不同质量的离子依次被解除约束，穿过终端帽上的孔进入电子倍增器，经放大处理后，输出质谱信号。

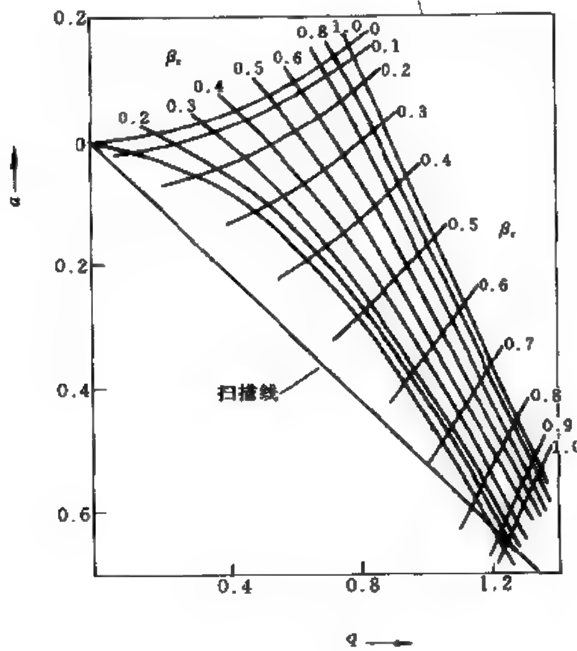



图 2-54 离子在离子阱内的稳定区图

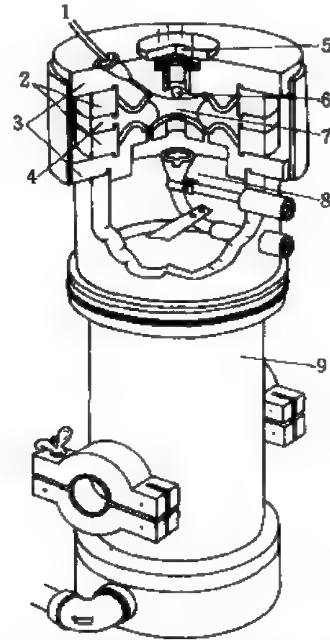



图 2-55 一种商品离子阱质谱仪的基本结构
1—GC 进样口；2—陶瓷绝缘块；3—终端帽；4—环形电极；5—双灯丝装置；6—电子束入口；7—离子阱集区；8—电子倍增器；9—分子泵

在实际工作时，将终端帽接地，在环形电极上加射频电压，这样直流分量 $U=0$，$a$ 也等于零，离子的稳定区仅由 $q$ 值决定。扫描可通过改变 $q$ 值（频率）达到。

离子阱质谱具有结构简单，灵敏度高的特点。由于灵敏度高，检测气相色谱组分时，容

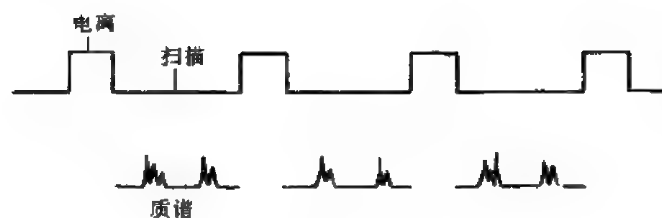



图 2-56 电离与扫描的脉冲控制

易产生饱和而引起失真。解决的一种方法是加一种自动增益控制（AGC）功能，让计算机判断信号强度，并自动调节增益，避免产生饱和。

图 2-55 是一种商品仪器的基本结构。在终端帽外部有一电子枪，它发射电子的时间受脉冲电压控制。每一次电离后进行一次质量扫描，获得一张质谱图。这个过程可在极短的时间内完成。图 2-56 是脉冲过程。

## 第四节 离子检测系统

在质谱仪器中，离子源内生成的离子经过质量分析器的分离后，由离子检测系统按离子质荷比大小接收和检测。作为质谱仪器的检测器，一般要求其具有稳定性好（包括对时间的稳定性和对工作环境的稳定性），响应速度快，增益高，检测的离子流范围宽，在检测的质量范围内无质量歧视效应等特点。但不同类型、不同用途的质谱仪器对检测器性能的要求不尽相同，因此应该根据具体要求选择适当的检测器。

根据工作原理的差别，离子接收、检测的方法分为如下几种：

（1）直接电测法　离子流直接为金属电极所接收，并用电学方法记录离子流。例如，用法拉第筒或平板电极作为离子接收器。

（2）二次效应电测法　利用离子引起的两次效应，产生二次电子或光子，然后用相应的倍增器或电学方法记录离子流。二次电子倍增器以及闪烁检测器就属这一类。

（3）光学方法　利用离子能使感光板感光的性质，由黑度确定离子流的强弱。

（4）其他方法　例如在电磁法制备同位素时，使离子束沉积在收集器上。

下面介绍几种在现代质谱仪器上常用的检测器。

### 一、二次电子倍增器

一定能量的离子轰击固体表面时，会产生二次电子发射，使二次电子进行多级或连续增殖，就可以构成放大倍数很高的电子倍增器。电子倍增器的种类很多，下面介绍几种典型、常用的类型。

1．静电聚焦式电子倍增器

这是质谱仪器中应用最广的离子检测器。其工作原理见图 2-57。一定能量的正离子打击

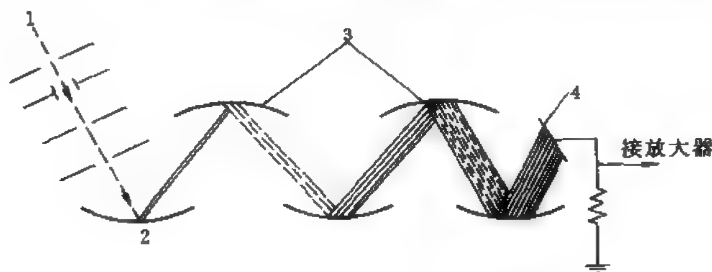



图 2-57 静电聚焦式电子倍增器

1—离子束；2—阴极；3—打拿极（二次极）；4—阳极

阴极的表面，产生若干二次电子，然后用多级瓦片状的二次电极（或称打拿极）使二次电子不断倍增，最后为阳极所检测。

设入射的正离子流强度为$I_0$，阴极发射的二次电子流强度为$I$，则阴极效率$\gamma=I/I_0$。对于每一个打拿极来说，设入射电子流强度为$i_1$，发射的二次电子流强度为$i_2$，则二次发射系数$\sigma=i_2/i_1$。相同材料的打拿极的二次发射系数是相等的。由此可以得知，到达阳极的电子流强度$I_A=I_0\gamma\sigma^n$（$n$是打拿极的个数），并能计算出倍增器的增益（放大倍数）$G=I_A/I_0=\gamma\sigma^n$。大多数倍增器有10～20个打拿极，通过一个电阻分压器相连接，总体电压一般在3000V左右，可以获得$10^5$～$10^8$的增益。

制作阴极和打拿极的材料的二次发射系数$\sigma$必须大于1，铜-铍（含铍2%左右）、银-镁（含镁2%～4%）、铝-镁（含镁4%～5%）等合金或某些半导体材料都可采用。铜-铍合金由于具有下述优点，是最常使用的：

① 二次发射系数$\sigma$再现性好；

② 对空气较稳定；

③ 在较大负载情况下，仍有较高的稳定性；

④ 稳定工作的温度范围宽（≤400℃）；

⑤ 激活过程简单。

电子倍增器长期使用，特别是在暴露大气后，由于打拿极表面污染而导致增益下降，必要时应进行清洁和重新激活。通常清洁的方法是在高真空中加热或将倍增器浸入丙酮中进行超声波处理。铜-铍打拿极的激活方法一般是在氧气氛中加热到一定温度。

2．百叶窗式电子倍增器

百叶窗式电子倍增器是另一种静电式电子倍增器。它的工作原理以及极板材料与静电聚焦式电子倍增器相同，但结构比较简单、紧凑。其性能上的特点是可以检测截面较大的离子束，输出电流大，可达毫安级；电子在倍增器中飞行时间比较一致；可以检测低能离子。图2-58是一个百叶窗式倍增器的结构示意图。

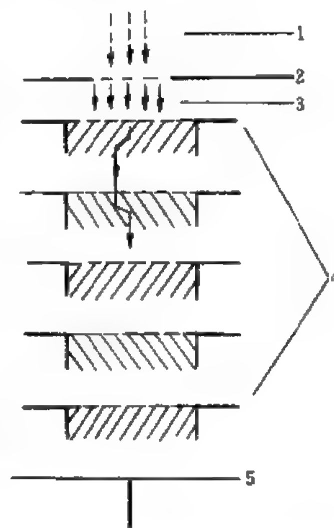


图2-58　百叶窗式电子倍增器
1—离子；2—阴极；3—电子；4—二次极；5—阳极

3．磁式电子倍增器

二次电子在正交均匀的电场和磁场中以摆线轨迹运动，撞击在平板电极上逐级倍增，最后为阳极所接收，这就是磁式电子倍增器的工作原理（见图2-59）。

磁式电子倍增器比静电式电子倍增器的响应快，时间常数仅$10^{-10}$～$10^{-11}$s，因此更适合于快速测量。

4．磁式连续电子倍增器

上面介绍的都是级联式电子倍增器，它们的增益大小与所用的二次电极级数有关。下面介绍连续式倍增器。

磁式连续电子倍增器（如图2-60所示）的工作原理与上面介绍的磁式电子倍增器相同，但结构有所不同。它的二次电极不是一片片独立的平板，而是由相互平行的电场板和倍增板组成。两个极板均由玻璃基体制成，基体上覆盖一层具有一定二次发射系数的高阻抗材料。每个极板两端施加1000V以上的高压，两极板之间亦有几百伏的压差，极板置于一个与电场正交的、$10^{-2}$T的磁场中。当离子轰击阴极产生的二次电子进入

正交的电场和磁场，便按摆线轨迹向电场较高的方向运动，撞击在倍增板上产生新的二次电子而连续倍增，最后为阳极所接收。

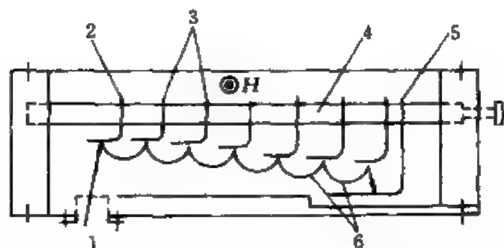


图 2-59 磁式电子倍增器

1—离子束；2—阴极；3—二次极；4—绝缘架；5—阳极；6—二次电子轨迹

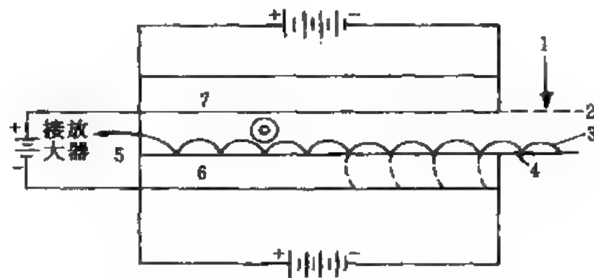


图 2-60 磁式连续电子倍增器

1—离子；2—栅极；3—电子轨迹；4—阴极；5—阳极；6—倍增板；7—电场板

5. 静电连续电子倍增器

这类电子倍增器与磁式连续电子倍增器的区别在于不需要外加磁场。它的电子倍增电极可以是两块平行的极板，也可以是一根细长的管子。电极的内表面涂敷了具有一定二次发射系数的材料，两端施加几千伏的高压。离子打击阴极产生的二次电子在平板或管道中间来回撞击而倍增。

二次电子倍增器是质谱仪器中广泛采用的一种离子检测器，它具有响应快 [$(10^{-9}\sim 10^{-11})$ s]、增益高 $(10^5\sim 10^8)$ 的优点，适合于高灵敏度和快速测定。但是，由于阴极效率与轰击离子的质量、能量和类型有关，使二次电子倍增器有较大的质量歧视效应；倍增电极的二次发射系数受倍增器的“历史”状况影响[1]，因此二次电子倍增器的测量精度较差，在进行定量测定时，必须进行校正。

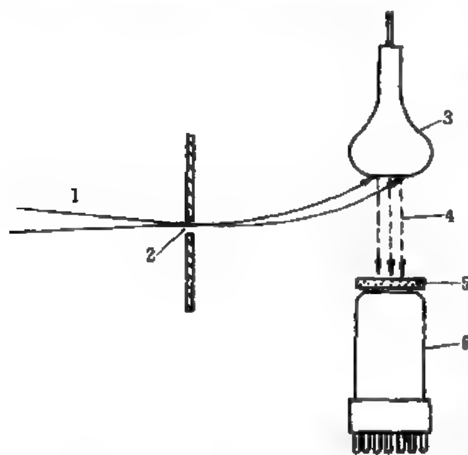


图 2-61 离子-电子闪烁检测器

1—离子束；2—接收器入口缝；3—离子-电子转换极；4—电子；5—闪烁体；6—光电管

## 二、闪烁检测器和光电倍增管

闪烁检测器和二次电子倍增器一样，是利用离子产生二次效应来检测的。其差别是二次电子倍增器是离子打击阴极产生二次电子，而闪烁检测器则是离子打击闪烁体产生光子，然后用光电倍增器检测电流。用离子束直接打击闪烁体的方法容易损伤闪烁体，并且有显著的质量歧视效应。所以，闪烁检测器的一种较好的设计是增加一个金属电极。通过接收狭缝的离子束先经加速，能量从几千伏提高到几十千伏，然后打击金属电极产生二次电子，再使二次电子打击闪烁体产生光子，最后用光电倍增器检测。图 2-61 就是这样一个离子-电子闪烁检测器的工作原理图。

---

[1] 所谓“历史”状况，是指倍增器的制作和使用情况，即使是同一批制作的产品，其性能仍会有差别；即使两个倍增器的初始性能相同，但因使用时间的长短及使用时采用的增益大小不同，甚至由于被检测离子的质量和类型等等的差异，其二次发射系数的变化也不相同。

常用的闪烁体是用特殊杂质激活的碱金属卤化物，例如铊激活的碘化钠［NaI（Tl）］。ZnS（Ag）有时也用作闪烁体。

光电倍增管的基本结构为阴极区（包括光窗、光阴极、光电子聚焦系统）、倍增系统、收集极和外壳四个部分。光窗材料有钠钙玻璃、硼硅玻璃等，要求所选用的材料对闪烁体发射的光不吸收。光窗的设置方式有两种——端面窗和侧面窗，视光阴极的性质而定（图 2-62）。光阴极的作用是将光子转化成电子，常用的有锑铯阴极、多碱阴极（除含有锑、铯之外，还含钾、钠）。光阴极的面积大于倍增系统的第一打拿极的面积，另一方面打拿极吸收光电子的效率对整个光电倍增管的增益影响颇大，所以在阴极区内有一个电子聚焦系统，使光阴极发射的绝大部分光电子聚焦在第一打拿极上。光电倍增管的倍增系统的结构、原理与电子倍增器基本相同。收集极一般是细栅网，紧靠着最后一个打拿极。光电倍增管的管壳是玻璃壳，一头用玻璃封死，另一头封接着带有全部引出线的多脚芯柱。

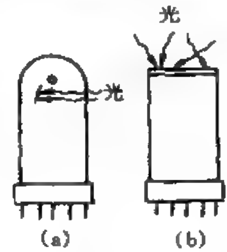



图 2-62　光电倍增管
(a) 侧面窗，不透明光阴极；
(b) 端面窗，半透明光阴极

由于通过离子-电子、电子-光子两次转换，信号已有所放大，这就降低了对光电倍增器放大倍数的要求，使倍增器处于较低的工作电压，提高了信噪比。因此，离子-电子-闪烁检测器具有极高的灵敏度，其检测限为 $10^{-21}$A。这种检测器的另外一些优点是：其放大系数比电子倍增器稳定；可以设置在真空系统之外，便于拆装。它的主要缺点是结构比较复杂。

## 三、照　相　板

一定能量的离子能使照相板感光，感光后所得的谱线黑度和面积表征离子束强度。将照相板放在质量分析器的聚焦面上就能实现离子检测。半圆形磁场和马-赫型质量分析器（图 2-63）的聚焦点落在同一直线上，适合于用照相板检测。

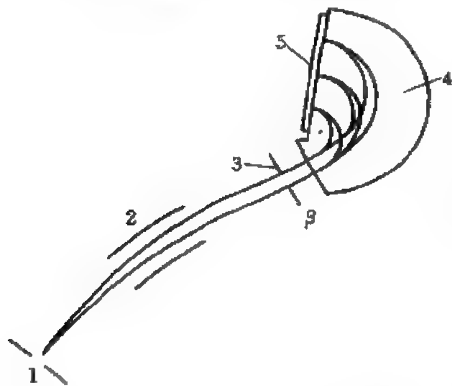



图 2-63　马-赫型仪器上的照相板检测
1—离子源；2—静电场；3—β 狭缝；
4—磁场；5—照相感板

用于质谱检测的照相板通常由均匀涂布溴化银感光材料的玻璃板制成（也有时使用 $SC_5$、$SC_7$ 等感光材料）。要求感光层薄、颗粒细、涂布均匀。每一块照相板可记录（20～30）个独立的谱图。测量时，对各种不同强度的离子流可以通过改变和控制曝光量提高检测的相对灵敏度，并获得黑度相近的谱线，便于黑度测量和计算。曝光量改变的幅度一般按 10∶3∶1 的比例递减。

用照相板检测可以同时检测几十个离子的质荷比和强度。由于测量是积分性质的，不仅提高了检测灵敏度，而且离子流的起伏以及其他随时间变化的不稳定因素在测量过程中可以抵销。

照相板检测的缺点是：

① 定量测定的精度较低（±5%～±10%）。这主要是由于照相板制作的重复性差，本身灵敏度分布不均匀以及背景影响大的缘故。

② 质量歧视效应大。照相板在离子束作用下感光效率随离子质量增大而减小，黑度与质量数的（0.4～0.8）次方成反比。

③ 谱图处理比较复杂。首先，被离子感光后的照相板必须经过仔细地显影。其次，必须

用专用的投影放大装置来研究谱图，所得的信息不像电测法能直接与计算机联机。另外，谱线黑度和离子流强度常常不成线性关系，在定量分析时要作黑度-离子束强度曲线。

照相板常用于精确的质量测定和火花源杂质分析，一般不用于同位素分析和有机质谱分析。

### 四、其他类型的检测器

还有一些用于质谱仪器的离子检测器。例如半导体检测器。它是利用电子撞击反偏压工作状态的p-n结半导体时，引起半导体内部一定深度范围内的电子-空穴对移动而产生电流来检测。工作时离子首先要转换成电子。

有一些检测器是在前面介绍的几种检测器的基础上部分加以改进，以改善检测器的性能，如采用新的感光材料或无乳胶型薄膜感光层的照相干板，在静电倍增器中采用网状聚焦电极等。

不同类型的离子检测器性能和用途各异、表 2-5 将常见的检测器作一简单的比较。

表 2-5　各种离子检测器的比较

| 检测器类型 | 检测限/A | 响应时间/s | 测量精度/% | 质量歧视效应 | 适用范围 |
|---|---|---|---|---|---|
| 法拉第筒 | $10^{-15}$(直流放大)<br>$10^{-16}\sim10^{-17}$(交流放大) | 0.1 | ±1 | 无 | 精密定量测定(如同位素测定) |
| 二次电子倍增器 | $10^{-18}\sim10^{-19}$ | $10^{-10}\sim10^{-11}$(磁式)<br>$5\times10^{-9}$(静电式) | ±5 | 有 | 高灵敏度和快速测定(如GC-MS) |
| 闪烁检测器 | $10^{-21}$ | | | 较小 | 高灵敏度测定 |
| 照相板 | | | ±5～10 | 较大 | 火花源质谱仪和质量精测 |

## 第五节　进样系统

通常的质谱仪器都是在高真空条件下工作的，而被分析的样品则处于常压环境下。将样品无分馏、快速、安全和方便地送入质谱仪器的离子源是进样系统的主要任务。商品仪器中配备的进样系统有直接进样系统、间接进样系统和参考样品进样系统。随着色谱与质谱联用技术的发展，气相色谱和高效液相色谱这些以成分分离见长的分析仪器，在联用技术中可以看作是质谱仪器的一种特殊进样系统，它们先将混合物样品作了预分离后，再将它们导入质谱仪。当然，从另一角度看，质谱仪也可看作是色谱仪器的具有结构分析能力的特殊检测器。

### 一、直接进样系统

直接进样系统是利用一个推杆(或称探头，Probe)将样品送到离子源的电离盒样品口，然后使样品气化的进样系统，主要用于固体与高沸点液体样品进样。由于样品在电离盒旁边气化，大部分样品蒸气能进入电离盒，因此样品利用率高于其他几种进样系统。同时，由于气化位置与电离区域很近，样品一旦汽化，很快被电离，能比较有效地防止样品热分解。

直接进样系统主要由推杆、样品管（也称作样品坩埚）、闸阀、预抽室等部分组成（见图 2-64）。

样品管一般是石英或黄金制成的毛细管，样品放入后，将样品管置于推杆顶端，利用推杆送进离子源。样品管与电离盒样品口之间的相对位置影响样品利用率。图 2-65 列出了三种情况，(a)、(b) 样品利用率很高，如果推杆头或样品管与进样口密封得好，样品利用率可达

100%。(c) 的样品利用率则低得多。由于离子源处于高真空状态，当推杆推入或拉出离子源时，为了不破坏源的真空，必须在离子源和直接进样系统之间安装一个高真空闸阀。闸阀关闭时，真空系统对预抽室抽真空，待真空达到一定要求时，闸阀打开，推杆便可推入，将样品送入离子源；测试完后，将推杆拉至预抽室，关闭闸阀，然后将预抽室放空，再拔出推杆，更换样品管。

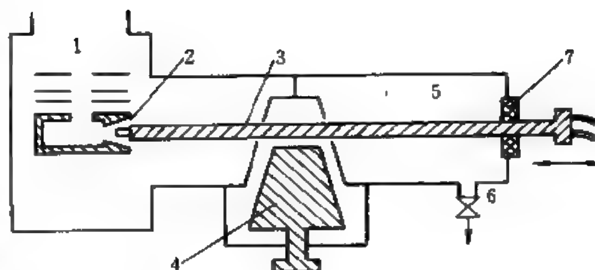



图 2-64 直接进样装置

1—离子源；2—样品管；3—样品推杆；4—闸阀
5—预抽室；6—接真空泵；7—真空密封

样品的加热气化有两种方式——间接加热和直接加热，所谓间接加热就是利用电离盒本身的温度（一般在 150℃～250℃之间），通过辐射或传导加热样品使其气化，调节探头的位置能控制样品蒸发速度。这种方法因受电离盒温度的限制，所能达到的温度较低。直接加热是在推杆顶端安装加热器，或在电离盒旁边样品管所能达到的位置处安装加热器，通常还配备有程序升温装置。当样品管进入离子源后，再启动加热器使样品挥发。

有些仪器的直接进样推杆还可以通冷水或液氮冷却，以防止样品在预抽真空时挥发掉。这种推杆也能适合于沸点较低的液态样品进样。

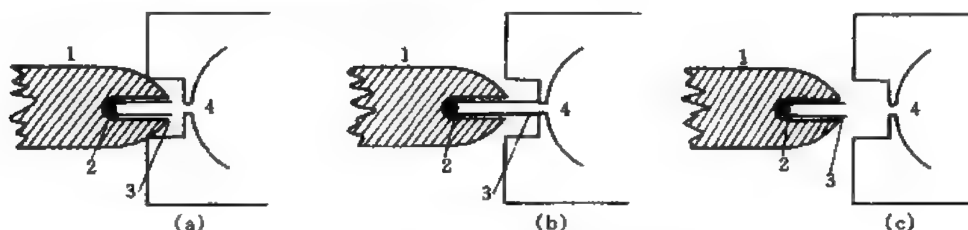



图 2-65 推杆头与电离盒的相对位置

1—推杆头；2—样品；3—样品管；4—电离盒入口

如果将样品管的形状稍加改进，使其顶端正好达到轰击电子束经过的区域。样品直接粘在样品管顶端，这样电子能直接轰击被测样品。这种进样方式称为“在束”技术（In Beam），它适合于难挥发和热稳定性差的样品分析。

## 二、间接进样系统

间接进样系统也叫做贮气罐进样系统。它是先将汽态样品或液、固态样品的蒸气贮存在贮气罐中，然后通过加热的导管送入电离盒的一种进样系统。间接进样系统对气、液、固态样品的分析均适用。由于贮气罐的体积较大，允许样品在较长时间内以稳定的流量进入质谱离子源，所以这种进样系统特别适合于半定量和定量分析。但是，间接进样系统不适用于热稳定性差的样品，因为液、固态样品从气化到进入电离盒需要较长时间，热稳定性差的样品可能在进入电离盒前就部分或全部热解了。贮气罐中的样品蒸气只有少量进入电离盒，所以间接进样系统的样品利用率很低，约为 1%～2%。少于 100μg 的微量样品一般不能得到足够的离子流强度。它的灵敏度比直接进样系统低（2～3）个数量级。

间接进样系统的结构如图 2-66 所示。贮气罐（1）的体积一般为几百毫升到几升，放置在一个可以调节温度的恒温箱中。抽气阀（8）和泵（9）用于贮气罐和一些管道的抽空。管道

(2) 连接贮气罐和电离盒，它的外面缠有电热丝和保温层。管道中间装有孔径为 (5～10) μm 的分子漏孔 (3)，用来限制进入离子源的样品量和维持离子源的真空状态。单位时间内流入电离盒的样品量不仅与贮气罐中的压强、温度有关，而且与分子漏孔的通导有关：

$$n=\frac{PC}{RT} \tag{2-61}$$

式中 $P$——贮气罐内压强，Pa；

$n$——单位时间内流入电离盒的样品量，$mol \cdot s^{-1}$；

$C$——分子漏孔的通导，$L \cdot s^{-1}$；

$R$——气体常数 [$8306L \cdot Pa \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$]；

$T$——热力学温度，K。

仪器说明书上给出的分子漏孔的通导范围一般是指 25℃ 下，对氮气分子的通导。因为分子流速与分子量的平方根成反比，可以从对氮分子的通导计算出任何一种分子的通导。

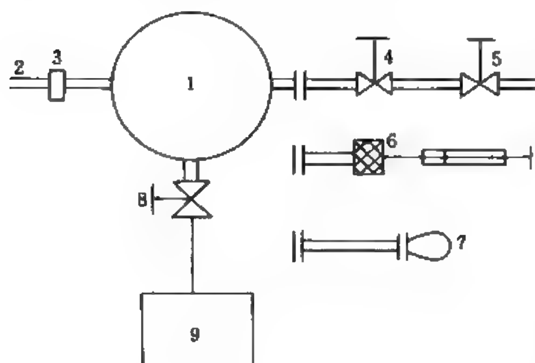



图 2-66 间接进样系统

1—贮气罐；2—通电离盒的管道；3—分子漏孔；4，5—气体进样阀；6—硅橡胶垫圈；7—样品管；8—抽气阀；9—真空泵

气、液、固态样品以不同的装置导入贮气罐。气体样品通过一个双阀路送入贮气罐。进样前先关闭阀 (5)，打开阀 (4) 和抽气阀 (8)，将系统抽到 1Pa 或更高的真空；然后关阀 (4) 和抽气阀 (8)，打开阀 (5)，气体样品进入阀 (4)、(5) 之间的管路，其压力与样品罐压力相同。这可以使限量的样品进入贮气罐，实现样品的计量；关阀 (5)，打开阀 (4)，气体样品便扩散到贮气罐中。液态样品可用微量注射器从硅橡胶垫进样口 (6) 直接注入。进样前，系统必须先抽真空，由于整个系统处于真空状态和一定的工作温度，液态样品很快气化，进入贮气罐。固态样品则是利用一个活动的样品管 (7)。进样前，先将系统放空，取下样品管 (7)，将被测物放入其内，然后把样品管放回原处，打开抽气阀 (8) 抽真空，由于系统内外的压力差，样品管牢牢连接在系统上。当真空达到要求后，加热样品管，使样品气化后进入贮气罐。样品管与系统的连接，可以用硅橡胶垫圈密封，但使用温度超过300℃时，硅橡胶会软化变形。一个带有光学玻璃制法兰的样品管适合于高温操作，因为法兰表面光洁度很高，有良好的密封性。固体样品也可以用推杆送入汽化室，气化后进入贮气罐。

为了避免高温下金属对样品的热解催化作用，制作间接进样系统的材料一般是玻璃或内衬珐琅的金属。整个体系保持温度的均匀和恒定。保证混合样品无分馏进入电离盒是间接进样系统进行定量或半定量分析的关键。贮气罐、管道和样品导入部分都有独立的加热和温控体系。

## 三、参考样品进样系统

参考样品是指质量定标所用的标样。最常用的标样是全氟煤油（简称 PFK），因为它能在质量范围（50～1200）之内给出一系列间隔 12 或 19u 的特征峰。PFK 可以通过直接进样或间接进样系统导入离子源，但因为 PFK 有较强的记忆效应，易造成污染，所以质谱仪常常装备

有专门的参考样品进样系统。

参考样品进样系统的种类很多。西德 Varian MAT 公司采用的装置如图 2-67 所示。标样放在样品孔内，然后由推杆送到加热的气化室内气化，气相标样分子经过一个节流阀进入离子源。另一种参考样品进样系统更为简单，只需用微量注射器将液态 PFK 从硅橡胶垫注入加热管道，气化后的 PFK 通过分子漏孔限流进入离子源。

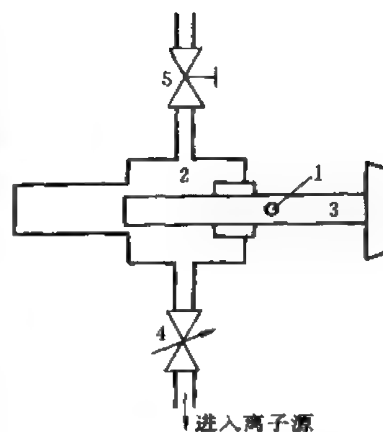



图 2-67 参考样品进样系统
1—样品孔；2—气化室；3—推杆；4—节流阀；5—真空阀

## 四、组件式进样系统

为了便于更换样品或变换电离方式，有一些商品仪器将离子源分成两部分设计。一部分对各种离子化方式是通用的，不变的，如狭缝、离子透镜等。另一部分按不同的离子化方式和进样要求的特点分别设计，并制成组合件。通过一个类似于直接进样系统的推杆、闸阀和预抽室，可以将组合件整个送入离子源或从离子源中取出，而不破坏源的真空。这样就能很方便地从一种离子化方式变换到另一种或是更换样品。

图 2-68 是一个组件式进样装置的示意图。当闸阀（4）关闭时，可以打开密封门（7）更换样品或整个组件。

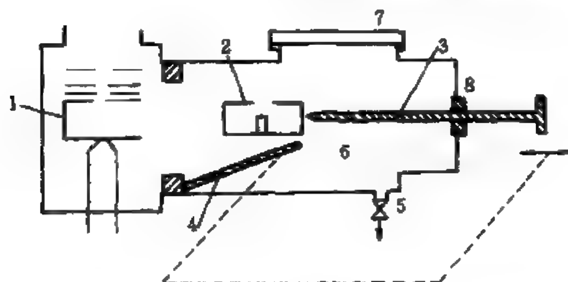



图 2-68 组件式进样系统
1—离子源；2—进样组件；3—传送杆；4—闸阀门；5—接真空泵；6—预抽空间；7—密封门；8—真空密封

## 五、成分分离器和进样器的组合

质谱仪器是一种高灵敏度、高效的定性分析工具，它与许多用于定性分析的仪器一样，对混合物的分析常常无能为力。1957 年 J. C. Holmes 和 F. A. Morrell 首次试图把一个快速、高效的成分分离仪器——气相色谱仪和质谱仪结合起来。在解决了若干技术关键之后，气相色谱和质谱联用技术（GC-MS）已经相当成熟，成功地解决了许多复杂混合物的分离和鉴定。现在，几乎所有的商品有机质谱仪器上均备有 GC-MS。为了解决低蒸气压、强极性和大分子量的混合物分析，液相色谱和质谱联用（LC-MS）一直是质谱学家和仪器制造商们关注和致力研究的一个课题。近十几年来，LC-MS 的接口也有突破性的进展。用于同样目的的另一种联用技术是质谱/质谱联用（MS-MS），这是 80 年代出现的新技术。现在，LC-MS、MS-MS 均已有商品仪器出售。

这些联用技术实际上都是使用一个成分分离器作为进样器，即 GC、LC 和 MS-MS 联用时，GC、LC 和第一个 MS 用作进样器。混合物进样后，先经过成分分离器，不同组分被分开，然后逐个进入质谱仪定性。这种方法快速、方便、可靠，是复杂混合物分析的最有效方法。

### （一）气相色谱仪用作进样器（GC-MS）

气相色谱是一种公认的快速、高效的分离技术。在定性分析方面，由于它只是利用保留时间作为鉴定手段而受到很大限制。质谱则是一种高效的定性分析技术。将气相色谱和质谱结合起来可以集两者之长，大大扩展应用的范围，其优点是显而易见的。

GC和MS除了工作气压之外，具有很好的适应性（见表2-6）。它们均采用连续流动分析方法，都具有毫微克级的灵敏度，在分析速度方面也能匹配，但是GC柱出口气压为$1.013\times10^5$Pa（1atm），而MS至少应在低于$10^{-3}$Pa的高真空下工作。因此GC-MS联用的关键问题是需要有一个连接器，它能将GC载气的气压降低8个数量级，并把样品送到MS的离子源。

表2-6　气相色谱仪与其他仪器的适应性

| 操作参数 | 气相色谱 | 质谱 | 红外 | 核磁共振 | 紫外 |
|---|---|---|---|---|---|
| 气相 | 是 | 是 | 不希望 | 否 | 否 |
| 毫微克级灵敏度 | 是 | 是 | 否 | 否 | 取决于样品 |
| 扫描时间匹配 | - | 是 | 是[①] | 是[②] | 否 |
| 连续流动 | 是 | 是 | 否 | 否 | 否 |
| 温度匹配 | - | 是 | 否 | 否 | 否 |
| 环境气压 | 是 | 否 | 是 | 是 | 是 |

① 傅里叶变换红外。

② 傅里叶变换核磁共振。

1．气相色谱-质谱连接器

（1）不用分子分离器的连接器　把气相色谱柱的流出物引入质谱仪的最简单方法是在柱出口将载气分成两股，一股用细调定量针阀控制，使流量限制在质谱仪所能承受的范围内，另一股分流掉。针阀就用作连接器。这种方法结构简单使用方便，在GC-MS发展初期得到应用。这种连接器没有分馏作用，样品利用率取决于分流比，即流入质谱仪电离盒的量和色谱柱流出物总量之比。这两个量又分别由质谱仪的真空系统的通导和色谱柱的类型所决定。表2-7列出了不同真空系统和不同色谱柱条件下，这种连接器的效率。

表2-7　不同条件下，针阀连接器的样品利用率

| 真空系统类型 | 能接受的最大流量/($cm^3\cdot atm\cdot min^{-1}$) | 气相色谱柱的内径/cm | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | 0.025 | 0.05 | 0.075 | 0.32(填充柱) |
| 单级泵抽空 | 0.1～0.3 | (10～30)% | (2～6)% | (1～3)% | <1% |
| 差动抽空 | 1～2 | 约100% | (20～40)% | (10～20)% | (5～10)% |

现代色质联用仪器在离子源部分使用一个通导在$500L\cdot s^{-1}$以上的高速真空泵，允许色谱柱流出物以(0.6～0.8)$cm^3\cdot MPa\cdot min^{-1}$($6\sim8cm^3\cdot atm\cdot min^{-1}$)的流速进入电离盒，因此，可以直接与毛细管柱连接，样品利用率为100%。

（2）使用分子分离器的连接器　当被分析的样品具有很宽的动态范围时，上述简单的连接器不能满足要求，必须采用分馏技术富集样品，也就是使进入质谱仪的气流中样品量与载气量之比增加。样品富集装置称为分子分离器。分子分离器的性能评价常常采用分离系数($N$)和收率($y$)两个参数。分离系数，也称浓缩系数，定义为进入质谱仪的载气中样品浓度与色谱柱出口的载气中样品浓度之比，即：

$$N=\frac{c_{MS}}{c_{GC}}=\frac{(p_s/p_{He})_{MS}}{(p_s/p_{He})_{GC}} \tag{2-62}$$

式中，$c$为浓度，$p$为气体分压；下标MS表示进入质谱仪，GC表示色谱柱出口，s表示样品，He表示载气（氦气）。

由于分离系数不能说明进入质谱仪的样品量，为了全面评价分离器的性能，引入“收率”这一参数。所谓收率就是指进入质谱仪的样品量占全部样品的百分数，即

$$y=\frac{Q_{MS}}{Q_{GC}}\times100\% \tag{2-63}$$

式中，$Q$ 为样品量，下标含义同上。

按富集样品的原理，分子分离器可分为三类：隙透分离器；喷射分离器；半透膜分离器。实际使用时可以单独或双级混合使用。

① 隙透分离器　隙透分离器是利用细孔或狭缝渗透 GC 载气而使样品组分浓缩的分子分离器。根据分离器所用材料及结构的不同，隙透分离器又可分为以下几种。

a. 多孔玻璃分离器　这是最早被广泛使用的一种分离器，其结构如图 2-69 所示，一根烧结的微孔玻璃管，装在一个抽真空的套管内，进出口各有一段玻璃毛细管限制气流。气相色谱的流出物经过进口毛细管限制，使微孔玻璃管内气压下降到 100Pa 左右。然后，气流分成二股，一股从微孔渗透到抽空套管被旋转泵抽走，另一股流经出口毛细管进入质谱仪。经过多孔玻璃层的任一组分的量 $Q$ 与该组分的分压 $p$ 成正比，而与其分子量 $M$ 的平方根成反比，$Q=Kp\sqrt{1/M}$。载气的分压高，分子量小，容易渗透；样品组分分压低，分子量大，不易渗透，大部分进入质谱仪。因此，气相色谱流出物流经多孔玻璃分离器后，样品组分被浓缩了。




图 2-69　多孔玻璃分离器
1—出口限制器（通到质谱计）；
2—烧结玻璃管（超细多孔结构）；
3　入口限制器（来自色谱仪）；
4—接到旋转机械泵的抽气口

多孔玻璃分离器的分离系数 $N$ 和收率 $y$ 可以用公式（2-64）和（2-65）计算：

$$N=\frac{V_{GC}}{V_{MS}+V_{多孔层}\sqrt{M_{He}/M_s}} \tag{2-64}$$

$$y=\frac{1}{1+V_{多孔层}/V_{MS}\sqrt{M_{He}/M_s}}\times 100\% \tag{2-65}$$

式中　$V_{多孔层}$——指透过多孔层的部分的流速；

$M_{He}$——载气 He 的分子量；

$M_s$——样品的分子量；

$V_{MS}$——进入质谱仪的流速；

$V_{GS}$——色谱柱出口的流速。

从上述两式可以看出这类连接器的性能与载气流速和载气与被分析物的分子量有关。流出物的流速愈大、流入质谱仪的流量愈小，分离系数越高；但收率随流出物流速的减小和流入质谱仪量的加大而变大。

b. 微孔金属和陶瓷分离器　它们的工作原理与多孔玻璃分离器相同，但微孔部分是用银、不锈钢或陶瓷做成的，一般结构比较紧凑、结实、耐用，易于安装和更换。图 2-70 是一个多孔银薄膜微型分离器。

c. 可变通导分离器　上述两种分离器都是固定型的富集装置，一旦制成后，其多孔烧结体和出入口限流毛细管的尺寸不能再改变了。因此，只在某一特定流速条件下，才能达到最佳分离性能。为了使分子分离器能适应各种载气流速，C. Brunnee 等人设计了可变通导的隙透分离器，其结构如图 2-71 所示。一个平面盖板和两个直径约 2cm 的环型刀口组成了小狭缝，渗透就是通过这个狭缝发生的。盖板上装有千分尺轴心，可以根据色谱柱载气流速大小，从 0 到大约 $5\times10^{-3}$cm 范围内调节盖板的开启程度，变动狭缝大小，使分离器保持最佳工作水

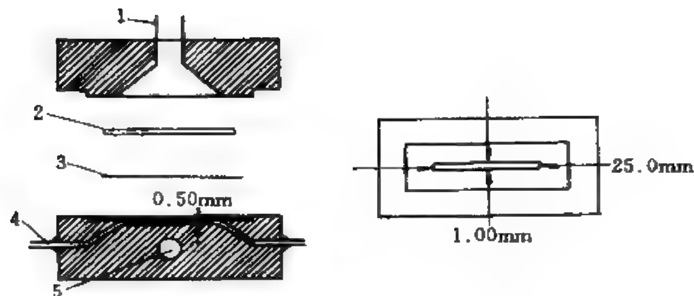
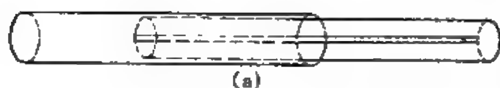



图 2-70　多孔银薄膜型分离器

1　外径 640mm 的管子；2　金丝垫圈；3　多孔银薄膜；4—外径 1.60mm 的管子；5—加热器插入孔




图 2-71　可变通导分离器



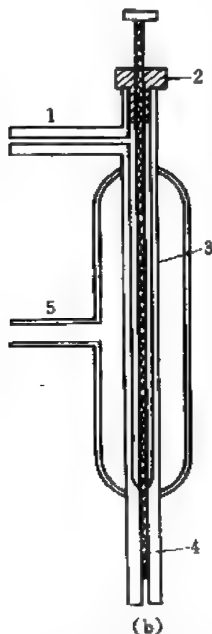




图 2-72　可变粘滞流出口限制器

(a) 沿管子可滑动的有槽棒；
(b) 具有可调不锈钢棒的出口限制器
1—入口限制器；2　聚四氟乙烯压盖；
3—烧结玻璃；4 - 可变出口限制器；
5　抽气口

平。另一种可变通导的隙透分离器是采用调节分离器出口流量的方法。图 2-72 给出一个示意图。一根可以沿着出口毛细管滑动的有槽的聚四氟乙烯棒用来调节出口流量。

② 喷射分离器　在膨胀的超声速喷射气流中，不同气体以不同的速率扩散，喷射分离器就是利用这一原理实现样品组分和载气的分馏。

图 2-73 是喷射分离器的结构和工作原理图。从气相色谱柱流出的气体，通过限制孔 $d_1$，在 $d_1$ 和 $d_2$ 之间的抽空区域里迅速膨胀，形成一个压力梯度。在这个区域每一组分的扩散速度是其分子量的函数，而且正比于扩散系数。较重的组分，扩散系数小，处于喷射中心，大部分进入接收孔 $d_2$ 被富集，载气分子量小，扩散系数大，处于气流外围大部分被抽走。

喷射分离器仅在 $10cm^3 \cdot atm \cdot min^{-1}$ (0.1MP) 以上的高流速时才能有效地工作。当气体流量小于 (3～4) $cm^3 \cdot atm \cdot min^{-1}$时，由于不能保持超声速流动条件，没有分馏作用。喷射分离器的性能与喷口的位置和尺寸有关，一个推荐尺寸是 $d_1=10^{-2}cm^2$，$d_2=2.5\times10^{-2}cm^2$，$d_1$、$d_2$ 间隔 $L=1.5\times10^{-2}cm$。

喷射分离器一般由玻璃或不锈钢制成。玻璃表面的惰性不易造成样品的热解，因此，全玻璃喷射分离器应用很广。

③ 半透膜分离器　这类分离器利用样品组分和载气通过半透膜的速度不同实现分馏，不同材料的半透膜工作原理不同。

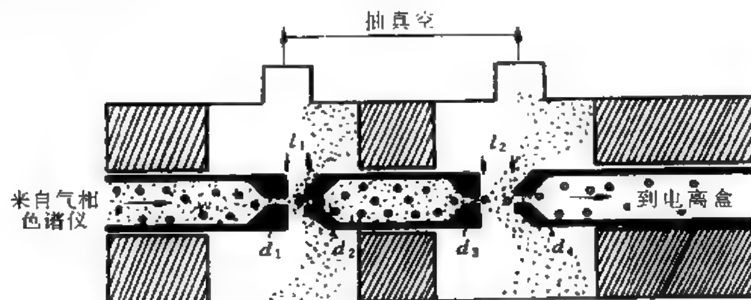



图 2-73　喷射分子分离器

a. 硅橡胶膜分离器　利用硅橡胶膜的特殊性质，即有机物能溶于其中，而无机载气则不溶的性质达到组分和载气分馏的目的。图 2-74 是双级硅橡胶膜分离器的剖面图。其结构相当简单，有一小室，一硅橡胶薄膜将其分成两部分。薄膜厚度约 $10^{-3}$cm，面积几个平方厘米，为金属网或烧结玻璃所支持。当色谱柱流出物进入分离器的小室后，有机组分溶解于硅橡胶薄膜，并通过扩散穿过薄膜进入质谱仪。载气由于难溶于薄膜而从出口流走。气体通过薄膜的传导速率是气体比溶度（$S$）、扩散常数（$D$）、薄膜厚度（$l$）和面积（$A$）的函数，可用公式（2-66）表示：

$$-\frac{dp}{dt}=\frac{A}{V_C}\cdot\frac{p}{l}(SD) \qquad (2\text{-}66)$$

式中　$p$——组分分压；

$V_C$——分离器小室体积。

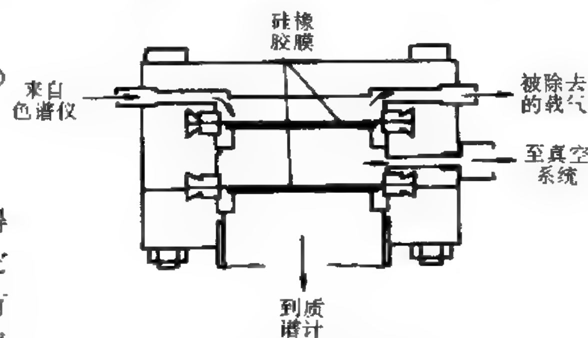



图 2-74　硅橡胶膜分离器

硅橡胶分离器结构简单、制造方便，能得到高的分离系数和收率，有比较广泛的应用。它的主要缺点是严重的温度效应。当温度高时，有机物在薄膜中的溶解度降低，影响收率；当温度较低时，溶解度增大，但扩散系数减小，造成色谱峰拖尾，严重影响色谱分离度。M. A. Graysen 和 C. J. Wolf 认为分离器的温度一般应保持低于有机物沸点（50～70）℃。因此，J. E. Hawes 等人建议将分离器放在气相色谱柱箱内，与色谱柱同步升温，这种办法取得较好的效果。薄膜分离器的另外一些缺点是使用温度比较低（一般低于230℃）、薄膜易发生破裂，影响使用寿命。

b. $H_2$/Pd-Ag 分离器　利用 Pd-Ag 合金对 $H_2$ 有高度的穿透性，而其他有机或无机气体及蒸汽则不能透过的性质，做成的半透膜分离器。这种分离器结构简单，一根长几十厘米，内径零点几毫米的 Pd-Ag 合金管，盘成螺旋形，装在玻璃套管内，玻璃套管留有冲洗气体出入口。来自色谱的气体流过 Pd-Ag 管时，$H_2$ 载气穿过管壁进入玻璃套管内，被冲洗气体带走，需要分析的组分则流过合金管进入质谱仪。由于除了 $H_2$ 之外的其他气体和蒸气均不能透过 Pd-Ag 管，所以 $H_2$/Pd-Ag 分离器的收率可达 100%。其缺点是 Pd-Ag 合金的催化活性在高温下可能使未知样品中某些组分还原，因此，除非一些特殊用途，如宇宙方面、被分析物浓度很低要求高的收率，一般避免使用 $H_2$/ Pd-Ag 分离器。

c. 聚四氟乙烯分离器　当温度高于250℃时，大量氦气能透过聚四氟乙烯薄膜而使样品浓缩，但温度低于200℃时，氦气几乎完全不能透过。这种分离器的确切机理还不清楚。聚四氟乙烯分离器的结构与 $H_2$/Pd-Ag 分离器相似，只是渗透管的材料不同。当使用温度高于350℃时，聚四氟乙烯管易破裂。这种分离器虽然结构简单，便于制造，但未得到广泛应用。

④ 各种分子分离器的比较　分离系数（$N$）和收率（$y$）可以用来评价分离器性能，但是这两个指标不仅与分离器本身的结构、尺寸有关，而且受气相色谱流速、质谱真空系统效率、被测样品分子量大小等条件的影响极大，以至于必须在指定的条件下测试和比较所得的数据才有实际意义，所以可以引用的数据很少。表2-8列出了气相色谱流出物流速为 $50cm^3 \cdot atm \cdot min^{-1}$，流入质谱仪的流速为 $0.1cm^3 \cdot atm \cdot min^{-1}$ 时，各种分离器的收率和分离系数。

表2-8并不能说明某一分离器的优劣，只是在这一特定条件下的适用性比较。表2-9对不同的操作条件下，各种分离器的适用性作一简略的小结。

**表 2-8　各种分离器的收率与分离系数①**

| 分　离　器 | 收率/% | 浓缩系数 | 分　离　器 | 收率/% | 浓缩系数 |
|---|---|---|---|---|---|
| 不用分离器，分流比 500/1 | 0.2 | 1 | 单级 $H_2$/Pd | 100 | 高④ |
| 单级隙透型 | 2② | 10 | 双级隙透型 | 6 | 30 |
| 单级喷射型 | 6～12③ | 30～60 | 双级喷射型 | ≈40⑤ | 48⑤ |
| 单级硅橡胶膜 | 12 | 60 | 双级硅橡胶膜 | 30～50⑥ | 300～500⑦ |

① 测试条件为总流出物流速为 $50cm^3 \cdot atm \cdot min^{-1}$，流入质谱仪流速为 $0.1cm^3 \cdot atm \cdot min^{-1}$；
② 分子量400；
③ 估计值，无实测数据；
④ 决定于分离器的尺寸及操作形式，可能超过1000；
⑤ 流入质谱仪的流速为 $0.25cm^3 \cdot atm \cdot min^{-1}$；
⑥ 无确切数据；
⑦ 流入质谱仪的流速约为 $0.05cm^3 \cdot atm \cdot min^{-1}$。

**表 2-9　各种分离器的适应性比较**

| 操作条件① | 隙透式 | 喷射式 | 硅橡胶膜 | $H_2$/Pd-Ag | 双级 | 不用分离器 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 高 $V_{GC}$　高 $V_{MS}$ | 不适合 | 适合 | 适合 | 避免 | 不必要 | 不适合 |
| 高 $V_{GC}$　低 $V_{MS}$ | 不适合 | 不适合 | 不适合 | 适合 | 适合 | 不适合 |
| 低 $V_{GC}$　高 $V_{MS}$ | 适合 | 不适合 | 不适合 | 避免 | 不必要 | 适合 |
| 低 $V_{GC}$　低 $V_{MS}$ | 适合 | 不适合 | 适合② | 避免 | | 适合 |

① 操作条件中，$V_{GC}$——GC流出物流速；$V_{MS}$——流入MS的流速；高 $V_{GC}$——高于 $15cm^3 \cdot atm \cdot min^{-1}$；低 $V_{GC}$——$(1～15)\ cm^3 \cdot atm \cdot min^{-1}$；高 $V_{MS}$——$(0.7～8.0)\ cm^3 \cdot atm \cdot min^{-1}$；低 $V_{MS}$——$(0.07～0.7)\ cm^3 \cdot atm \cdot min^{-1}$。
② 应减少有效薄膜面积。

2. 色质联用对气相色谱和质谱的特殊要求。

（1）对气相色谱的特殊要求　用于GC-MS的气相色谱仪没有特殊的要求。一般的商品仪器、填充柱、毛细管柱两种柱型都能用于GC-MS，但在操作条件上必须注意两个问题，一是固定相的选择，一是载气的选择。

选择固定相除了与气相色谱相同的要求之外，要着重考虑高温时固定液的流失问题。流失的固定液大部分随样品组分进入质谱仪，污染离子源，造成高的质谱本底，干扰质谱图的解释。当柱子流失量超过低含量的样品组分水平时，该组分的色谱峰就检测不出来。因此，应尽可能在同类型固定相中选择温度限度高的、或采用键合型固定相。柱子在使用前应高于预定操作温度下老化，将柱流失减少到质谱可以接受的水平。还有一种解决办法是在柱后加一个流失吸附柱。

用于GC-MS的载气选择有四条标准，即：化学惰性；不干扰质谱图；具有能使载气中样

品富集的某些性质和不干扰总离子流检测。气相色谱中常用的载气是 $H_2$、$N_2$、He。He 全部符合上述条件，是最常用的；$H_2$ 满足前三个条件，有时也使用；$N_2$ 除了化学惰性之外，完全不符合条件，一般不使用。在化学电离时，载气可兼作化学反应气，因此，在某些特殊情况下，也有以甲烷、乙烷、异丁烷等为气相色谱载气的。

（2）对质谱的特殊要求

① 离子源　并非所有的离子化方式都适合于 GC-MS，只有用于气相分子电离的离子化方式，如电子轰击（EI）、化学电离（CI）和场致电离才适合于 GC-MS。那些为了适应热不稳定和难挥发样品分析的场解吸电离（FD）、快原子轰击（FAB）、离子轰击（SIMS）等电离方式，由于液、固态样品涂在发射丝或靶上，送入电离盒，然后几乎不经汽化直接电离，不可能也没有必要用于 GC-MS。

在 GC-MS 分析中，通常利用总离子流来检测色谱过程。由于载气 He 电离产生大量的 $He^+$ 离子流，使检测发生困难。避免 $He^+$ 干扰的办法是降低电子轰击的能量。He 的电离电位是 24eV，绝大部分有机化合物的电离电位低于 20eV，所以 GC-MS 常常采用 20eV 的电子能量。但是，这种方法得到的谱图与标准谱图（轰击电子的能量为 70eV）不完全相同，给谱图解析带来一定困难。一种解决的方法是利用 20eV 的轰击电子检测色谱峰，在质谱扫描的几秒钟内转换到 70eV 的电子能量。

应用于 GC-MS 的离子源需要考虑的另一个问题是样品在离子源中的清除速率。清除速率低会造成色谱峰拖尾，影响分离度，含量高的组分尤其如此。因此，要求离子源的真空系统有较大的抽速。表 2-10 给出了几种离子源的结构、通导和清除速率。因为样品，特别是极性样品在电离盒内表面吸附，使实际的清除速率低于表 2-10 提供的数据。

**表 2-10　几种离子源的通导性能比较**

| | 源通导/($L \cdot s^{-1}$) | 等量样品的相对电离效率 | 源体积/L | 半清除时间/s | 达到 0.1%的时间/s |
|---|---|---|---|---|---|
| 裸源 | 50 | 1 | 5 | 0.07 | 0.7 |
| 普通源 | 0.4 | 120 | $7.5\times10^{-3}$ | 0.013 | 0.13 |
| 封闭源 | 0.1 | 480 | $7.5\times10^{-3}$ | 0.05 | 0.5 |
| 高度密封的化学电离源 | 0.003 | （不适用） | $7.5\times10^{-3}$ | 0.17 | 1.7 |

② 质量分析器　用于 GC-MS 的质量分析器一般有飞行时间、单聚焦、双聚焦磁式或四极滤质器，现在绝大部分商品仪器采用后两种。

GC-MS 要求质量分析器的扫描速度较快，特别是在使用高效毛细管柱时，色谱峰很窄（2s）。磁式质量分析器由于磁滞效应，扫描速度较慢，一般在秒/（10 倍程）级，四级滤质器则可达到较高的扫描速度 [$10^{-1}$秒/（10 倍程）]，所以，四极质谱仪更适合于 GC-MS。

GC-MS 对于质量分析器的分辨率没有特殊要求，选择分辨率完全取决于分析目的的要求，并受所用仪器的限制。但应该注意的是，为了达到高分辨率，狭缝必须变窄，这使仪器灵敏度下降，在通常的高分辨测试中，可以用降低扫描速度作部分补偿，而在 GC-MS 联用时扫描速度受色谱峰宽的限制，不能过低。

**（二）液相色谱仪作进样器**（LC-MS）

作为一种分离技术，液相色谱比气相色谱具有更广泛的适应性。它特别适合于处理难挥发和热不稳定的化合物，在生命科学研究中有极为重要的作用，因此液相色谱和质谱联用（LC-MS）具有相当大的吸引力。但是 LC-MS 联用要比 GC-MS 联用困难得多，这是由 LC 的

两个工作特性所决定的。首先，液相色谱流动相的量比质谱所能忍受的量大得多。液相色谱的流动相是液体，典型流量是 1ml・min$^{-1}$，气化后相当于气体流速（150～1200）ml・min$^{-1}$（因不同化合物而异）。而现代质谱仪器所能忍受的气体量只有（1～20）ml・min$^{-1}$；第二，液相色谱的研究对象是难挥发和热不稳定化合物，这些化合物用常规离子化方法是很难电离的。因此，关于 LC-MS 的研究主要致力于解决上述两个问题。最近十几年里已有多种 LC-MS 接口和适合于 LC-MS 的新的离子化方法产生，其中一些已商品化，表 2-11 作了一个简单的归纳。仅选几个比较成功的方法作较详细的介绍。

**表 2-11　各种类型的 LC-MS 接口**

| 接口类型 | | 工作原理 | 适用的离子化方法 | 主要特点 |
|---|---|---|---|---|
| 传送 | 移动丝 | LC 流出物滴在不锈钢丝(带)或聚酰亚胺丝(带)上，由加热器和真空泵除去溶剂，样品经瞬间气化进入离子源或直接由带送入离子源 | EI,CI | LC 条件可独立控制，但样品利用率仅 1%，不挥发物不能分析 |
| | 移动带 | | EI,CI,FAB | LC 条件可独立控制，样品利用率高于移动丝，可达(30～40)% |
| 喷射式 | 单级喷嘴 | 与 GC-MS 的喷射分子分离器相似，LC 流出物经加热气化后通过接口 | CI | 只能接受低流量(μl・min$^{-1}$级)低挥发性样品不适用 |
| | 真空雾化 | He 气流使 LC 流出物雾化，加热器和真空泵抽除溶剂 | CI | 样品利用率高，可以分析极性和大分子样品 |
| | 激光喷射式 | 用 $CO_2$ 激光束汽化 LC 流出物，真空泵抽除溶剂 | EI,CI | 效率高，但仪器复杂、变化因素多 |
| | 热喷雾 | 含电解质的 LC 流出物经过气化室形成高速运动的带电雾滴，在真空中溶剂汽化，溶质电离 | TSP(热喷雾) | 适合于反相 LC-MS 联用，极性大、难挥发样品有高的灵敏度 |
| | 电喷雾 | 在高电场中 LC 流出物雾化其中的样品分子同时发生电离；雾滴进一步蒸发后，脱除溶剂，样品离子导入质量分析器 | ESI | 能生成多电荷离子，特别适合大分子量的蛋白质、多肽、多糖的分析 |
| | 粒子束 | 使 LC 流出物形成气溶胶，溶剂脱除后，样口以小颗粒状态经动量分离器富集进入质谱离子源 | EI,CI | 样品应有一定挥发性<br>能获得与常规 EI 相似的质谱图，便于结构测定 |
| 薄膜式 | 硅橡胶薄膜分离器 | LC 流出物经瞬间气化后，样品透过薄膜进入离子源，溶剂被膜分离并由泵抽走 | EI | 结构简单、廉价，可接受大的流量，但使用温度小于 250℃，不适合于极性样品 |
| 直接导入 | 大气压源 | LC 流出物加热气化，在大气压下用 $^{63}Ni$ 放射源或电晕放电源电离 | API(大气压源) | 灵敏度高，可接受较大流量，但不适合极性和不挥发样品 |
| | 简单直接导入 | 如果流量为 μl・min$^{-1}$级，用毛细管直接与 MS 相连；如果流量是 ml・min$^{-1}$级则需分流 | CI | 适合于微型 LC；常规 LC 因分流效率太低 |
| | 连续流动 FAB | 通过一根装在 FAB 探头内的毛细管 LC 流出物被直接引到处于离子源中的 FAB 靶上 | FAB | 可接受(5～10)μl・min$^{-1}$流速；适合分析热不稳定和难挥发样品 |

1. 传动带式接口（Moving Belt LC-MS Interface）

传动带式 LC-MS 接口是早期一种较为成功的 LC-MS 接口，其结构如图 2-75 所示。整个装置处于质谱仪离子源高真空和液相色谱柱尾端的大气压之间，靠两个机械泵降低气压。传动带由约 0.3cm 宽、0.05mm 厚的不锈钢带或聚酰亚胺带制成，在驱动轮的带动下，以（2～4）cm・min$^{-1}$的速度移动。液相色谱流出物滴在带上，先经过一个红外灯加热，使载液气化，然后顺序经过两个真空室，将气化后的载液抽走，在第一个真空室气压下降至（600～6000）Pa，经过第二个真空室后气压下降到（10～60）Pa。载液蒸发后，样品组分沉积在带上，随带继续移到电离盒入口，在加热器作用下闪烁蒸发，样品蒸气进入电离盒。由于闪烁蒸发在瞬间进行，一般样品来不及分解或不至于完全分解。经过电离盒入口后传动带继续移动，经过一个清洁加热器，并再次通过两个真空室，清除残留在带上的剩余样品。

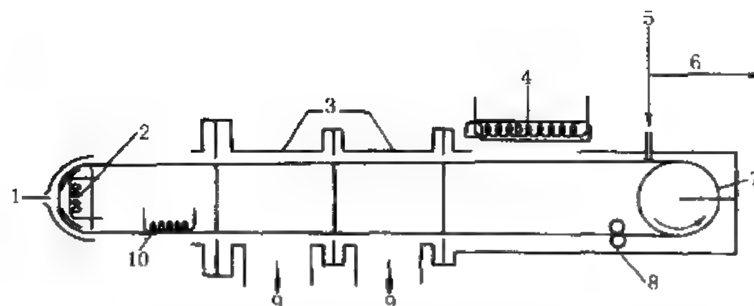



图 2-75 传动带式 LC-MS 接口

1—离子源；2—闪蒸器；3—真空锁；4—红外加热器；5—LC 流出物；6—分流；7—弹簧固定皮带轮；8—驱动轮；9—泵；10—清洗加热器

传动带接口可以接受的流量为 $1ml \cdot min^{-1}$，它能除去全部载液，并将样品组分依次送入离子源，用闪烁蒸发的方法汽化样品能得到样品的电子轰击质谱或化学电离质谱，收率与闪烁蒸发效率有关，一般可达（25～40）%。一种经过改进的传动带式接口还可以使用快原子轰击或离子轰击的电离方法。它的特点是传动带一直通到离子源中（见图 2-76）。快速的氩气原子或其他惰性气体原子能直接打在带的顶端。如果使用甘油等基质物（matrix），可以获得组分的准分子离子峰。使用基质物的方法可在 LC 的载液中加入少量甘油，待载液蒸发掉后，甘油留在带上。当带通过离子化区域后，有一清扫装置将残留的甘油除去。

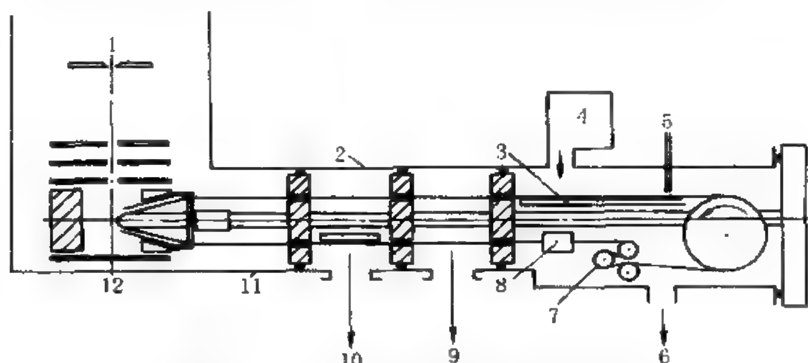



图 2-76 可用于快原子轰击电离的传动带接口

1—质谱仪；2—带；3—溶剂气化；4—风扇；5—来自 LC；6—排气管；7—驱动轮；8—清洗器；9—去泵（$12m^3 \cdot h^{-1}$）；10—去泵（$4m^3 \cdot h^{-1}$）；11—清洗加热器；12—样品加热器

传动带接口的优点是可以任意选择离子化方式，而不受液相色谱操作条件的限制。但结构复杂、需要带驱动机构、附加的真空系统、加热部件等是其主要缺点。另一缺点是难挥发样品的本底清除比较困难。

2. 热喷雾接口（Thermospray Interface）

热喷雾是 80 年代提出的一种新的软电离方法。由于能够直接接受（1～2）$ml \cdot min^{-1}$的极性溶剂，热喷雾电离特别适合于用作反相液相色谱与质谱联用的接口。

热喷雾接口的结构如图 2-77 所示。一根一端焊有铜块的不锈钢毛细管（内径为 0.15mm，外径为 1.5mm）构成一个蒸发器，铜块外包有电加热器，并有热电偶和温度控制装置，可以精确地控制蒸发器的工作温度。来自液相色谱的载液和样品组分沿不锈钢毛细管进入蒸发器的加热区域。小心地控制蒸发器的温度，使载液正好在毛细管的最后（2～3）cm 处开始汽化，

然后以细小的液滴—即雾状形式从蒸汽喷嘴高速喷出，通过一个厚壁铜管进入离子源。离子源直接连接一个大抽速的机械泵。当雾滴离开喷嘴高速进入离子源的低压空间时，载液迅速蒸发。由于液相色谱的载液中含有缓冲溶液，所以液滴上或带正电荷或带有负电荷。如果液滴中含有被测样品的分子，当载液蒸发完后，电荷留在样品分子上使其变成离子。推斥极和离子透镜将生成的离子引出离子源，送入质量分析器。汽化的载液被机械泵抽走。

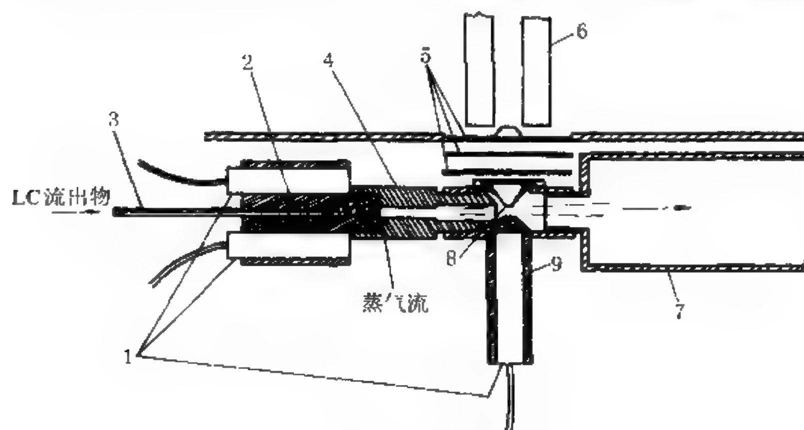



图 2-77　热喷雾接口

1—100W 盒式加热器；2—焊在不锈钢毛细管上的铜块；3—1.5mm 外径，0.15mm 内径的不锈钢毛细管；4—厚壁铜管；5—离子透镜；6—四级滤质器；7—机械泵抽空；8—离子出口；9—离子源加热器

从蒸发器的喷嘴中喷出的雾滴中通常含有缓冲液的离子，这些离子能与载液分子生成各种加和离子，它们构成了质谱的本底谱。在水-甲醇-乙酸铵体系中生成以下基本离子：

| 离子 | m/Z | 离子 | m/Z |
|---|---|---|---|
| $NH_4^+$ | 18 | $CH_3OH \cdot H_2O \cdot NH_4^+$ | 68 |
| $NH_3 \cdot NH_4^+$ | 35 | $CH_3COONH_4 \cdot H^+$ | 78 |
| $H_2O \cdot NH_4^+$ | 36 | $(CH_3OH)_2NH_4^+$ | 82 |
| $CH_3OH \cdot NH_4^+$ | 50 | | |

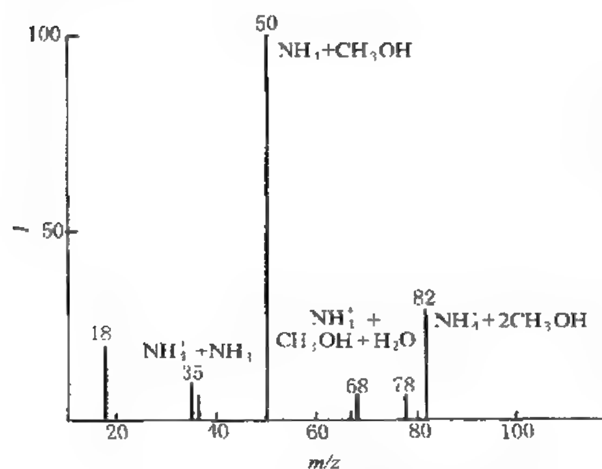



图 2-78　水-甲醇-乙酸铵体系热喷雾电离的本底质谱

其质谱见图 2-78。

当有样品存在时，同样会形成样品分子的加和离子，常见的有 $M \cdot H^+$、$M \cdot NH_4^+$，有时也有 $M \cdot Na^+$ 存在。$Na^+$ 可能来自于玻璃容器或一些无法控制的条件。在热喷雾质谱中，碎片离子是很少见的，一般为多羟基化合物失水生成的碎片离子。

热喷雾电离有两个必要条件。一是溶剂中必须含有电解质，如乙酸铵；二是载液必须有一定的极性。水-甲醇体系可以用到100%的甲醇，但随着甲醇浓度增加，灵敏度下降。水-乙腈体系只能用到 75%的乙腈溶液，乙腈浓度再高，乙酸铵将使乙腈分层。

关于热喷雾电离的机理研究已有一些报道。人们注意到一些实验事实，例如：

① 热喷雾电离产生的离子几乎与溶液中存在的离子相同。如乙酸铵溶液中产生 $NH_4^+$、$CH_3COO^-$ 以及这些离子与水生成的簇离子。

② 热喷雾电离产生的正负离子强度大致相等。

③ 产生的离子流强弱与溶液中离子浓度有关，在较高的离子浓度条件下，离子流强度与离子浓度平方根成正比。

④ 离子流强度依赖于液体流速和汽化温度。在这些实验事实的基础上，提出了如下机理：

- 一定流速的载液进入蒸发器产生超音速蒸汽流，蒸汽流中携带超热雾滴；
- 因为溶剂中含有电解质，电中性的液体中实际由分离的正、负电荷存在，所以雾滴按统计规律带正电荷或负电荷；
- 雾滴中的电荷造成高的局部电场，有助于生成溶剂化的分子离子（簇离子）；
- 簇离子很快与离子源中溶剂蒸气平衡，因此溶剂化程度与离子源温度及气化过程有关。

以上机理可以用示意图（图 2-79）形象地说明。

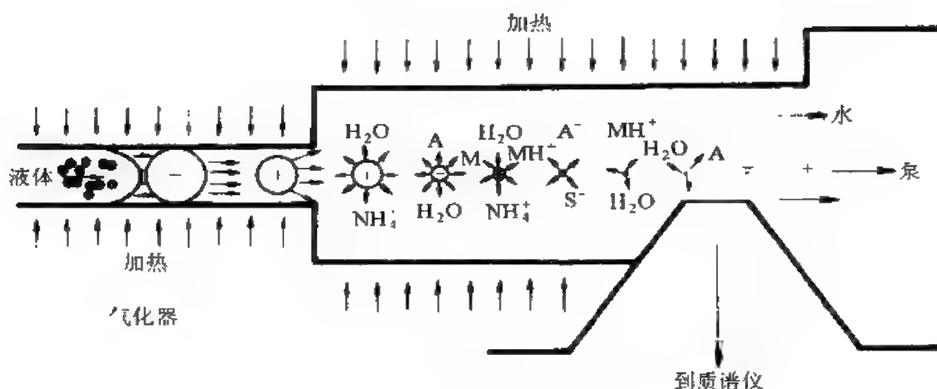



图 2-79　热喷雾电离过程示意图

3. 电喷雾和离子喷雾（Electrospray and Ionspray）

与热喷雾不同，电喷雾是利用高静电场使毛细管中流出物雾化和离子化。早在 1917 年，J. Zeleny 就发现当高电压加在毛细管溶剂出口处，会使溶剂流裂分为许多丝状细流，进而形成直径约 1μm 的细滴。自 1968 年之后，M. Dole 和其他一些质谱工作者研究了电喷雾作为软电离技术的可能性，并取得了有益的进展。其中，由 C. M. Whitehouse 等人设计的电喷雾离子源后来发展成为 LC-MS 接口。

图 2-80 是一个电喷雾接口的示意图。不锈钢毛细管（1）与圆筒形电极（2）之间加几千伏的电位差，构成静电雾化室。当 LC 流出物从毛细管流出时，在强电场作用下雾化，雾滴带所加电场相同的电荷。大气流的热氮气（3）从反方向通入，使雾滴进一步分散，并使其中的溶剂迅速蒸发。溶质离子在玻璃毛细管（4）附近生成后，以超音速穿过玻璃毛细管（4）进入第一真空室（5），大抽速的泵能使气压下降到 0.05Pa，离子再经过分离器（6）进人四极滤质器。在这一装置中没有通常的离子源。电喷雾过程除去了 LC 流动相，既是一个 LC-MS 的接口，又同时能使样品电离，是一种软电离技术。

电喷雾接口一般允许 LC 的流速为 10μm・min⁻¹。离子喷雾接口是在电喷雾接口的基础上稍作改进，增加了气动喷雾装置，使更大的 LC 流量能被接纳，已有报道离子喷雾接口可适用于 200μl・min⁻¹的 LC 流出物。图 2-81 是一个离子喷雾接口的示意图。

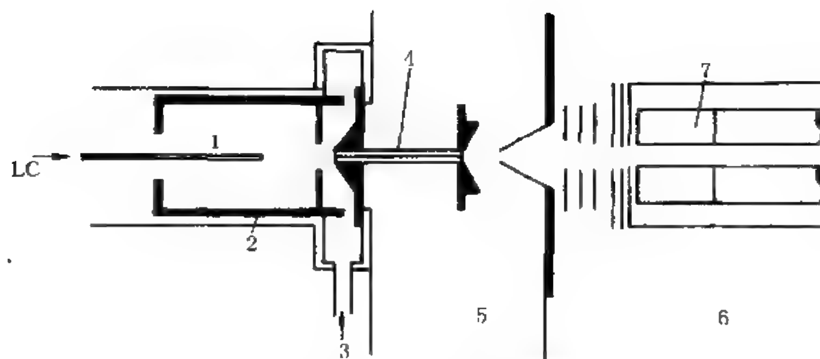



图 2-80 电喷雾接口示意图

1—不锈钢毛细管；2—圆筒电极；3—氮气；4—玻璃毛细管；
5—第一真空室；6—分离器；7—四极滤质器

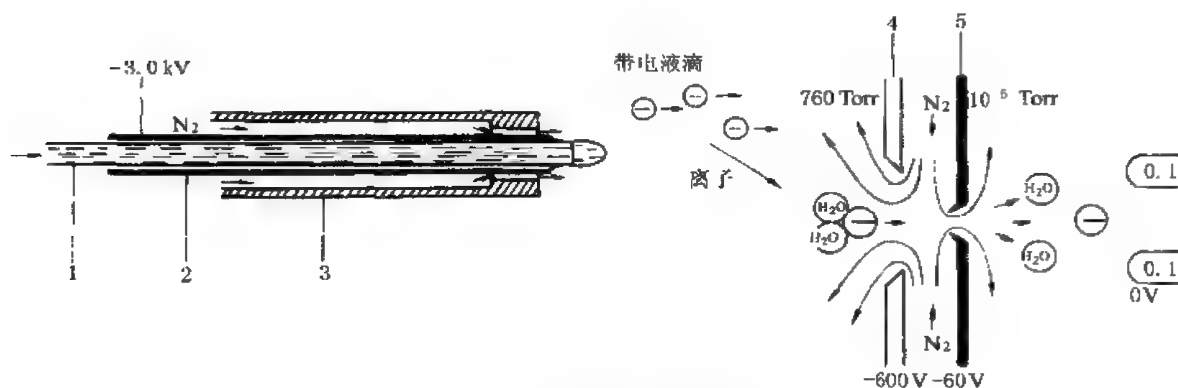



图 2-81 离子喷雾接口示意图[1]

(1Torr＝133.322Pa)

1—50μm 内径的熔融硅毛细管；2—200μm 内径的不锈钢毛细管；
3—0.8mm 内径的 PTFE 管（管前端收缩）；4—离子聚焦透镜和中心电极；
5—带有 100μm 内径锥形进样孔的平板

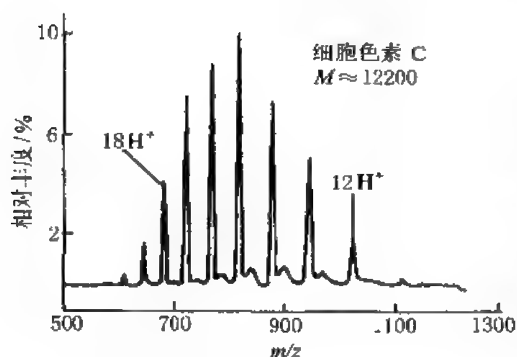



图 2-82 细胞色素的电喷雾质谱图

电喷雾接口的一个最主要优点是它能形成多电荷离子。一个分子量为 20000 的化合物，其单电荷离子用一般的质谱仪器无法测定，但如果生成带 20 个电荷的多电荷离子，其质荷比仅为 1000，四级质谱计就可以对它进行分析，这就使得大分子量的化合物的质谱分析成为可能。J. B. Fenn 和他的合作者在 1988 年用肽溶液做电喷雾时，首次发现在溶液中的肽分子的所有氨基均能质子化。如赖氨酸、精氨酸侧链上的氨基以及肽链端基上的氨基都能质子化，这使得大分子量的肽、蛋白质等可能形成多电荷离子。

[1] 此图引自：Niessen W M A, Van der Greef J. Liquid Chromatography-Mass Spectrometry. New York: Marcel Dekker, 1992 240。

图 2-82 就是个例子。根据峰的位置和相邻峰之间的间隔可以计算出分子的精确质量。因此，电喷雾在生命物质的结构分析中特别有意义。另外电喷雾在小分子分析中常能生成单电荷准分子离子，在用质谱-质谱分析混合物时，各组分的准分子离子经过碰撞（CID）进入第二质谱，所给信息对结构鉴定也具有重要意义。

4. 粒子束接口（Particle-Beam Interface，PB）

粒子束接口是又一种喷雾式 LC-MS 接口。以雾化方式除去溶剂显然优于传送带等其他方式，因为雾滴的总挥发面积非常之大，可以实现快速、高效除去溶剂的目的，也就是说可以接纳来自 LC 的较大的流量。

粒子束接口由三个主要部分组成：气溶胶发生器、脱溶剂室和动量分离室（见图 2-83）。

LC 流出物在气溶胶发生器中雾化（形成气溶胶雾滴），然后在加热的脱溶剂室中，溶剂挥发成蒸气，较难挥发的样品形成小颗粒，经喷嘴进入动量分离器。动量分离器与质谱离子源相连，并有泵抽真空。在轴向压力梯度下，样品粒子束通过分离器进入离子源，溶剂蒸气被泵抽走。这一过程与 GC-MS 接口——喷射式分子分离器的工作过程相似。在粒子束接口中，一般采用两级动量分离器（见图 2-84），压力可从脱溶剂室的 25kPa 下降到动量分离器的 30Pa，到质谱离子源时压力下降到 $2\times10^{-3}$Pa。样品转移率为（5～20）%，因溶剂不同而异。样品粒子进入离子源后，撞击在加热的离子源壁上，快速气化或撞碎成分子，然后用 EI 或 CI 电离。

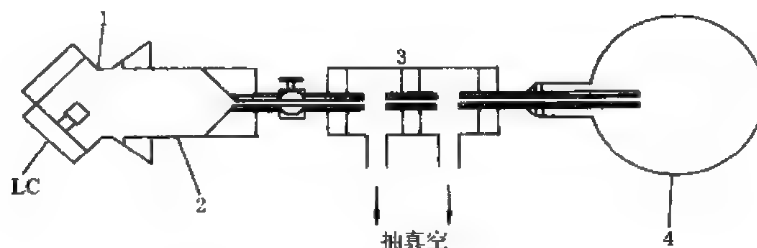



图 2-83 粒子束接口的示意图

1—气溶胶发生器；2—脱溶剂室；3—动量分离器；4—质谱离子源

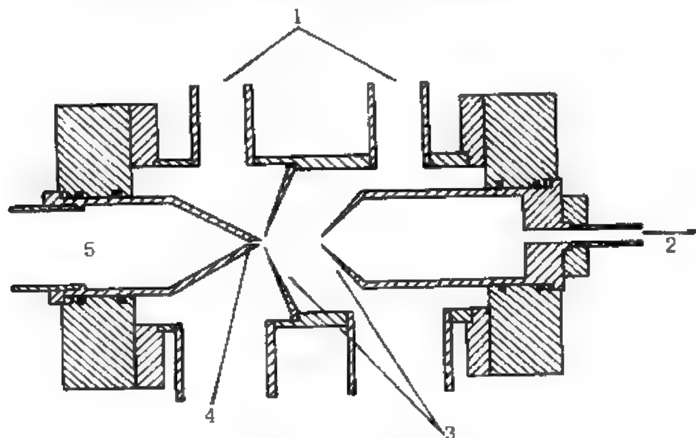



图 2-84 动量分离器

1—泵口；2—去离子源；3—分离器；4—喷嘴；5—气化室

根据气溶胶发生和脱溶剂方法的不同，商品仪器中又把这类接口分为粒子束（PB）、热束

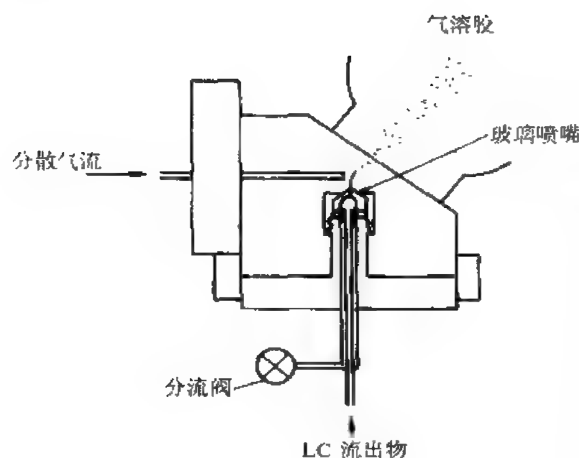


图 2-85 气动雾化器

（Thermobeam）和万能接口（Universal Interface）。通常的粒子束接口采用气动雾化器（见图 2-85），即用一股垂直气流撞击 LC 流出物，使之雾化。热束接口是利用热喷雾方式产生气溶胶，由于雾化时提供了大量热能，脱溶剂和雾化过程没有明显的界限。

粒子束接口的优点是，对于大部分化合物来说，可以获得与 EI 相似的质谱图，这样就能利用质谱标准谱库进行检索，便于定性分析。

5. 连续流动快原子轰击接口（Continuous Flow FAB，CF-FAB）

快原子轰击是 80 年代发展起来的一种软电离技术，适合于热不稳定和难气化样品的电离。由于 FAB 的上述特点，质谱学家特别注意它在 LC-MS 联用中的作用。早期 LC-MS 传送带接口曾与 FAB 联用，但因灵敏度的限制和传送带接口本身的局限，一直没有突破性的进展。

1986 年 R. M. Caprioli 等提出连续流动快原子轰击接口。一根开口毛细管柱直接装在 FAB 探头中，LC 流出物可通过毛细管直接流到置于质谱离子源中的 FAB 靶上。为了满足 FAB 电离的需要，LC 流动相中一般应含（10～20）%的甘油。当流动相携带样品流到 FAB 靶上时，易挥发的溶剂快速气化，被离子源的真空泵抽走。其中难挥发的甘油作为基质和样品一起在靶上形成薄而稳定的液膜，在 Xe 快原子的轰击下产生溅射电离（见图 2-86）。多余的甘油等难挥发物质从靶上流下来，被靶下方的滤垫吸收，该滤垫需定期更换。控制操作条件的最佳化，用 CF-FAB 接口的 LC-MS 联用分析在灵敏度、基线稳定性、峰高重复性和易于操作等方面都达到比较满意的程度。研究认为在 CF-FAB 操作中，最重要的问题是在靶上形成一层薄的、稳定的液膜，因为这是 FAB 电离的必要条件。有许多因素影响液膜的状态，如流动相的组成、流速；靶的材料、形状、位置及化学处理；毛细管出口与靶的相对位置；离子源的温度和泵的抽速等等。

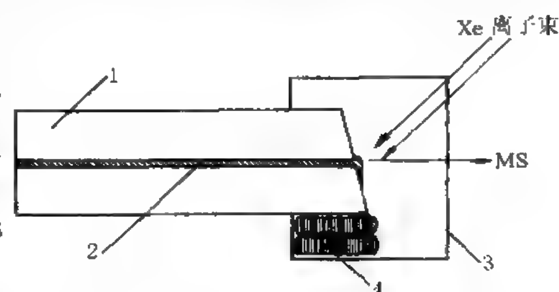


图 2-86 连续流动快原子轰击接口示意图
1—FAB 靶；2—毛细管；3—离子室；4—滤垫

CF-FAB 接口实际上是一种直接导入式的 LC-MS 接口，它可以接纳来自 LC 的（5～10）$\mu l \cdot min^{-1}$的流速。因此，与普通的 HPLC 联用时，需有一个分流装置并采用较高的分流比，把 LC 原来 $ml \cdot min^{-1}$级的流速分流为（5～10）$\mu l \cdot min^{-1}$的流速。

**（三）质谱-质谱联用技术**（MS-MS）

质谱-质谱联用是近期发展起来的一种直接分析复杂混合物的新技术，它比色谱-质谱技术适应分析更为广泛的样品，且样品可以不经任何预处理而直接分析。

1. MS-MS 联用技术用于混合物分析的原理

MS-MS 联用仪器现在已有许多种配置方法，但一般都含有两个质量分析器。第一个质量分析器的作用与色谱-质谱联用中的色谱仪所起的作用相似，是将欲测组分与其他组分分离。根据样品的特点，选择合适的离子化方式。通常采用软电离方式，使混合物中的各个组分生

成分子离子峰或准分子离子峰。第一个质量分析器（MS-Ⅰ）设定在某一状态下，使欲测组分的分子离子或准分子离子能够通过而其他离子不能通过。第二个质量分析器（MS-Ⅱ）像正常的质谱仪那样扫描，便可以获得通过 MS-Ⅰ的组分的质谱图。这样得到的质谱图实际上是在 MS-Ⅰ和 MS-Ⅱ之间的无场区的亚稳离子谱，离子信号很弱。所以完善的 MS-MS 联用采纳了碰撞诱导活化技术（CID），即在 MS-Ⅰ和 MS-Ⅱ之间的无场区设置碰撞室，引入中性气体，如 He、$N_2$、空气等。当气压在（$10^{-1}$～$10^{-2}$）Pa 时，碰撞使离子的部分动能转化为内能，从而增加了裂解的几率。碰撞诱导裂解比亚稳裂解具有高的灵敏度，所得谱图的重现性也较好，因此可以用作定性分析的依据。近年来，MS-MS 联用在天然产物分析方面的应用已有许多报道。

下面用图 2-87 简要说明 MS-MS 分析的一般程序。

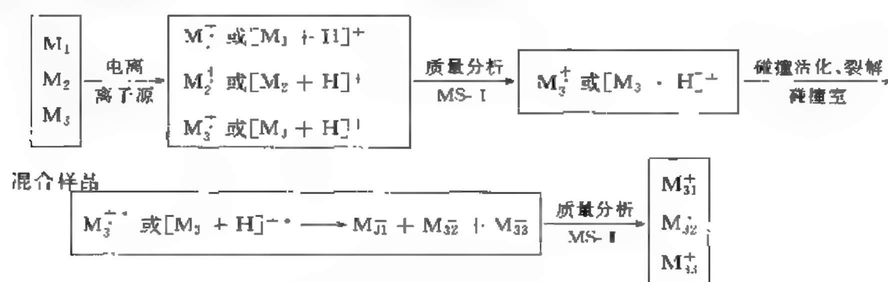



图 2-87　MS-MS 分析的一般程序

2. MS-MS 联用仪器的类型

MS-MS 联用仪器的雏型是倒置型的磁偏转质谱仪（图 2-88（a））。在这种仪器中磁场用于选择特定的母离子，电场作动能分析，检测其亚稳离子谱。这种技术起初称作质量分析离子动能谱（MIKES），实际上就是一种最简单的 MS-MS 联用技术。现在的 MS-MS 仪器按其结构可分成三大类。

（1）磁质谱仪器　这类仪器是一个或两个磁场（B）和电场（E）以不同排列方式配置而成的。在各个无场区都有碰撞室。由一个 B 和一个 E 组成的 MS-MS 仪器就是上述倒置型磁质谱仪(BE 型)；两个 B 和一个 E 构成的 MS-MS 仪器是 BEB 型；一个 B 和两个 E 可构成 EBE 型；更为复杂的有 EBEB 型（见图 2-88（b）－（d））。磁质谱仪的优点，高分辨率和大的质量范围在这类仪器中得到体现。但是多个磁场和电场的组合使仪器体积庞大，价格昂贵。

（2）四极质谱仪　Finnigan MAT 公司生产的三级四极质谱计（QQQ）是单纯四极杆式 MS-MS 仪器（见图 2-88（e））。其中，第一个四极杆（$Q_1$）用作母离子的质量分析器；第二个四极杆（$Q_2$）只加射频电场，是用作碰撞室，而无质量分离作用；第三个四极杆（$Q_3$）用作子离子的质量分析器。与磁质谱仪相比，这类 MS-MS 仪器结构简单、紧凑，价格较低，但是分辨低、质量范围小。

（3）混合型仪器　混合型仪器是将双聚焦磁性质谱和四极质谱、离子阱（Trap）或飞行时间质谱（TOF）结合起来的形式。例如 BEQQ［见图 2-88（f）］、EBQQ EBTrap、EBTOF 和 QQTOF。其中 BE 或 EB（即双聚焦磁质谱）用于选择母离子，第一个四极杆（$Q_1$）用作碰撞室，而第二个四极杆（$Q_2$）作为质量分析器。混合型仪器集上述两类仪器之长，BE 或 EB 对母离子的分离选择能达到高分辨，并有大的质量范围，而 $Q_2$、Trap 和 TOF 则能实现快速质谱扫描。

目前商品化的 MS-MS 仪器基本上都是对已有型号质谱仪加以改造而得的。例如，英国

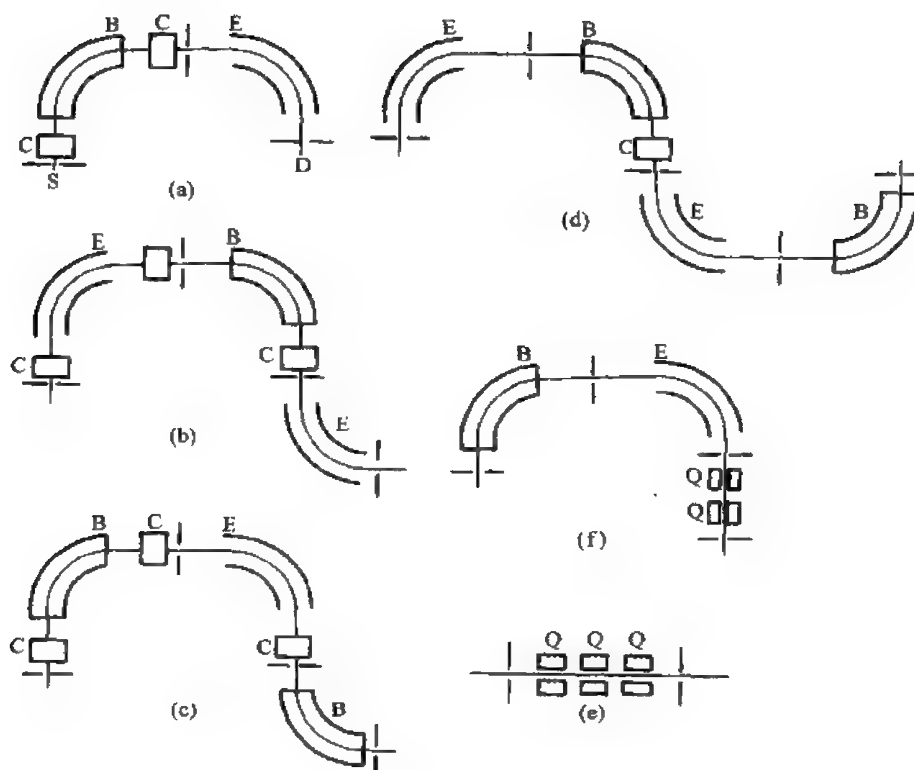


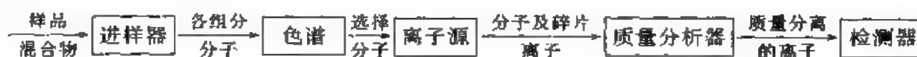

图 2-88 各种构型的 MS-MS 仪器

VG 公司生产的 BEB 型 MS-MS 仪器 ZAB3F，就是在 ZAB2F 后面加一个磁场。Finnigan MAT 公司生产的两种型号的 BEQQ 仪器——8200QQ 和 8500QQ 就是在 8200 和 8500 高分辨 BE 仪器后加两个四极杆。此外新近开发的仪器还有 Finnigan 的 MAT-95ST，日本电子的 JMS-700T 以及 Micramass 的 Autospec-TOf 等，都设计为第一质谱为高分辨质谱。

3. 质谱-质谱与色谱-质谱联用技术的比较

质谱-质谱和色谱-质谱联用均以分析复杂混合物为目的，就其分析过程来说也有许多相似之处，图 2-89 列出了两者的分析过程。由图可以看出 MS-MS 中的 MS-Ⅰ相当于色谱-质谱中的色谱仪（或色谱柱），而碰撞室相当于色谱-质谱中的离子源。所不同的是色谱对组分分子进行分离（选择），而 MS-Ⅰ对离子，通常是组分的分子离子进行选择；色谱是按化合物的物理化学性质进行分离，而质谱是按化合物的质量进行分离。

色谱-质谱




质谱-质谱




图 2-89 质谱-质谱和色谱-质谱分析过程比较

与色谱-质谱联用相比，MS-MS 联用具有一些独特的优点，首先，整个分析都在质谱仪中进行，不需要接口，因此也就不存在由于接口而造成的样品收率等问题。第二，MS-MS 联用是靠质量分析器选择离子实现复杂混合物的分离，因此完全没有色质联用分析过程中由于色谱柱流失造成的高本底或载气、载液的干扰。第三，被测样品不需要作复杂的前处理。例如，古柯叶和茎中古柯碱的测定，只要从古柯叶子上取 $1mm^2$ 的一小块直接送入离子源即可。而常规的办法先要将相当量的叶子压榨，用适当的溶剂浸取，再用萃取、精馏等化学物理方法处理后，才能用色质联用分析。可见 MS-MS 大大简化了研究工作的步骤，提高了工作效率。另外，色谱分离条件的选择是色质联用分析的关键和难点，相比之下用质量分析器来选择离子要简单得多；色谱分析法有死时间，分析周期长；而质谱分离时间仅为毫秒级，所以分析速度更快。

除了仪器昂贵之外，目前 MS-MS 联用技术在应用过程中遇到的一个困难是缺少标准谱图。因为用 MS-MS 仪器测得的是碰撞诱导活化的谱图，与常规的质谱图不尽相同。因此，在定性分析中还要辅之以标样。

## 第六节　质谱仪器的真空系统

### 一、质谱仪器的真空要求

质谱仪器必须在良好的真空条件下才能正常操作，一般要求质量分析器的真空优于 $10^{-4}$ Pa。

质谱仪器要求高真空的理由是：

- 离子的平均自由程必须大于离子源到收集器的飞行路程。
- 氧气分压过高影响电子轰击离子源中灯丝的寿命。
- 离子源内高的气压可能引起高达数千伏的加速电压放电。
- 高的气压产生的高本底会干扰质谱图及分析结果。
- 电离盒内的高气压导致离子-分子反应，改变质谱图样。
- 电离盒内的高气压会干扰轰击电子束的正常调节。

以上诸因素中，第四、五两项与气体种类有关，而其余各项则取决于气体总压。为了保证质谱仪器正常而有效工作，其中任何一项不满足都将使整个系统失败。

1．对离子平均自由程的要求

对离子平均自由程的要求是质谱仪器对气压限制的最重要因素。所谓“离子平均自由程”是指离子在与别的质点（原子或分子）互相作用之前所飞越的平均距离。“互相作用”不仅是指质点之间的相撞，而且包括两个质点接近到它们能发生作用的距离时所产生的偏转。

质点的平均自由程依赖于碰撞直径和质点浓度。按分子动力学理论，中性纯气体分子的自由程由下式给出：

$$L=\frac{1}{\sqrt{2}\pi n\sigma^2} \tag{2-67}$$

式中，$n$ 为每立方厘米中的分子数目，与气体压强有关；$\sigma$ 为碰撞直径。由于多数气体的碰撞直径相差不大，可以用近似的经验公式进行计算：

$$L=\frac{4\times10^{-5}}{p}\text{cm} \tag{2-68}$$

式中，$p$ 为压强，以 Pa 为单位。

但是，对于质谱仪器中的离子来说，与中性质点至少有三个区别。第一，在中性分子系统中，平均自由程通常由粘度、小角散射或扩散来进行测量的，这种测量能很好地估计出分子间的距离和它们之间的强相互作用，但对微小的偏转则不敏感。而正是这种微小的偏转使离子束在质谱仪器，尤其是在磁式质谱仪器中偏离轨道，使仪器的分辨率和灵敏度显著降低；第二，由于离子-分子反应，碰撞直径大大增加，使离子平均自由程变小；第三，离子在进入质量分析器之前经过加速场，其速度比热速度约大两个数量级。由于离子与中性分子碰撞几率与它在飞行路程中所用的时间成正比，因此，高速离子有大得多的平均自由程。但是由于缺少准确的参数，无法实际计算离子的平均自由程，一般只采用经验法。考虑到离子碰撞直径的增加和加速后离子高的运动速度对其平均自由程的影响可以抵销，常常用经验公式（2-62）对质谱仪器中的离子平均程作初步估算。假设离子从离子源出口狭缝到收集器的飞行路程为 100cm，则可以计算出允许的气压应低于 $6\times10^{-3}$Pa，加上估计误差，认为在气压 $3\times10^{-3}$ Pa 以下能安全工作。对于四极杆质谱仪，飞行路程短得多，因此在较高的气压下就能正常工作。

2. 氧对灯丝寿命的影响

离子源中残留过多的氧气，对处于高温工作状态下的灯丝极为有害。在正常质谱操作条件下，灯丝寿命至少为（5～10）个月，此时氧的分压为（1～3）$\times10^{-6}$Pa，并不构成对灯丝的大的危害，影响灯丝寿命的因素主要是操作方法和被分析的化合物类型。当氧的分压达到 $10^{-4}$Pa 时，明显影响灯丝寿命，但是高气压的氮、氩以及惰性气体对灯丝没有危害。

3. 高压放电的危险

大部分质谱仪器需要高的加速电压，离子源对地电压通常为数千伏。当离子源中气压大于 10Pa 时，由于气体传导，容易引起高压放电，造成电离盒或高压供电系统的损坏。

对于四极滤质器等适合于分离低能离子的仪器来说，高压放电的危险小得多。

4. 本底质谱的干扰

本底的主要来源是记忆效应（即先前样品的残余）、高真空中残留气体和真空系统的漏气、扩散泵油（或汞）的蒸气、色质联用时的柱流失以及离子源各部分表面污染物加热时汽化，因此高速真空系统维持离子源中尽可能低的气压是减少本底质谱干扰的有效措施。当然，必要时仍需辅之以清洗离子源和烘烤整个系统等措施。

5. 离子源内高气压引起的离子-分子反应

当离子源内气压接近 10Pa 时，会发生离子-分子反应，造成样品质谱图样的显著变化，即使在离子源中气压较低时，由于样品蒸发过快等原因，局部区域的、暂时的高气压也会产生上述效应。但是，除色质联用外一般情况下离子源内不会达到 10Pa 的高气压。化学电离则是有意利用离子-分子反应。

6. 对电子束调节的干扰

在质谱定量分析中，需要控制电子束强度以获得定量分析的精密度。当电离电流（即电子束强度）调节到最佳值后，从电子收集极上测得的电流波动用作反馈信号来调节灯丝电压。当电离盒内气压超过 1Pa 时，开始阻碍电子束的通过，若气压高达 10Pa，电子束基本截止。此时，调整回路使灯丝电压不断提高，直到烧断灯丝为止。

化学电离时，电离盒内必须维持 10Pa 或更高的气压，一般不使用灯丝电流调节器，以避免上述危险。

从上述讨论可以看到，不同类型的质谱仪器对真空的要求不同，既与仪器的类型有关，又与仪器的大小有关；质谱仪器的不同部分对真空的极限要求也不同，质量分析器是所有部分中对真空要求最高的，离子源对氧的分压要求比较苛刻，但对总压的要求则比质量分析器低几个数量级。所以真空系统的配置要视实际情况而定。

## 二、真空的获得

### （一）低真空泵

必须使用高真空泵才能达到和维持质谱仪器正常工作所需要的 $10^{-4}$Pa 以上的真空水平，但低真空泵也是真空系统中必不可少的一部分。

质谱仪器中的低真空泵有两个用途。一是作为高真空泵——扩散泵或分子泵的前级泵，提供高真空泵正常工作所需要的前级真空；二是预抽真空，为直接进样系统、间接进样系统以及离子源或整个仪器暴露大气后预抽真空，色质联用时也用于分子分离器抽低真空。

由于机械泵的运用范围是从大气压开始，所以适合于作质谱仪器的低真空泵。有各种各样的机械泵可供选择，只要抽速和极限真空符合要求即可。一般要求抽速在（120～360）L·$min^{-1}$，极限真空 0.1Pa。最常用的机械泵是旋转式油封泵。

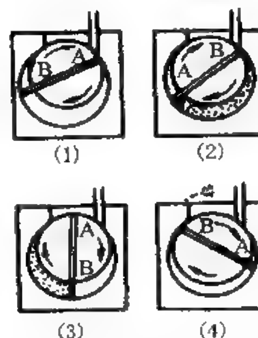


图 2-90 旋转泵工作过程旋片的典型位置

旋转式机械泵是利用工作室容积周期性增大或减少的原理来抽气的。泵内有一个圆柱形空腔，空腔带有进气口和排气阀。空腔里偏心安装一个带旋片的圆柱形转子，旋片中间装有弹簧，使转子旋转时旋片顶端始终紧贴着空腔内壁，把空腔内的空间分成两部分，一部分连着排气阀，另一部分与进气口相通。图 2-90 是旋转泵工作过程中旋片的典型位置，(a) 正在吸气，同时把上一周期吸入的气体压缩；(b) 吸气结束，将要压缩；(c) 正在压缩，同时又进行一次新的吸气；(d) 排气。上述过程周而复始，不断把被抽容器中的气体排除。由于机械加工水平的限制，运动部件的配合不可能完全密封，气体总会从高压端泄漏到低压端，因此常用蒸汽压低、有一定粘度的油来密封，以达到较高的极限真空。

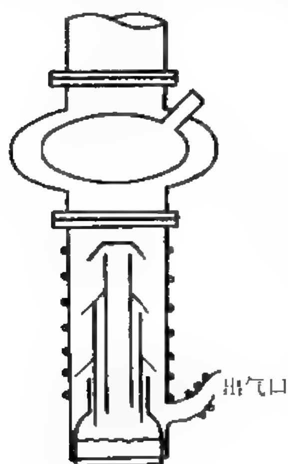


图 2-91 扩散泵结构示意图

### （二）高真空泵

1. 扩散泵

许多质谱仪器的高真空系统使用扩散泵——油扩散泵或汞扩散泵。扩散泵的结构如图 2-91 所示，其工作原理如下：泵的底部为蒸发器，泵液由加热电炉加热而蒸发。泵液蒸气（分压约 10Pa）沿烟囱状泵芯上升，并从伞形喷口以高速粘性蒸气流向下喷射。由于喷嘴外气压较低［（1～0.1）Pa］，油蒸气可形成一个向出气口方向运动的射流，气体分子一旦落入射流范围，便获得与射流方向相同的动量，迅速向下飞去，在泵下部出气口被前级泵带走。射流在碰到泵壁时，泵液蒸气为水冷壁冷却，冷凝下来流回蒸发器中连续循环使用。

扩散泵在密闭系统中可以达到 $10^{-5}$Pa 的真空。如果在泵上方设液氮冷阱，降低泵液的蒸气压，则在密闭系统中真空可达（$10^{-6}$～$10^{-7}$）Pa。由于在室温下汞的蒸气压大于 0.1Pa，会反向扩散到质谱仪器的离

子源和质量分析器管道中去，因此汞扩散泵必须配置液氮冷阱。油扩散泵所使用的是高沸点的聚苯醚，室温下蒸气压低于 $10^{-5}$Pa，可以不配置冷阱。

扩散泵的抽速可以从每秒几升到 1500L·s$^{-1}$，主要取决于泵的尺寸大小。质谱仪器中一般使用抽速范围在（150～500）L·s$^{-1}$的扩散泵。在系统气压小于 0.1Pa 时，泵的抽速是很稳定的，但当系统气压大于 0.1Pa 时，抽速急剧下降，图 2-92 表示抽速为 1500L·s$^{-1}$的扩散泵的工作特性。因此，前级泵是扩散泵正常工作的必要条件。在扩散泵开始工作之前，前级泵应将整个系统的气压降到 0.1Pa 以下。

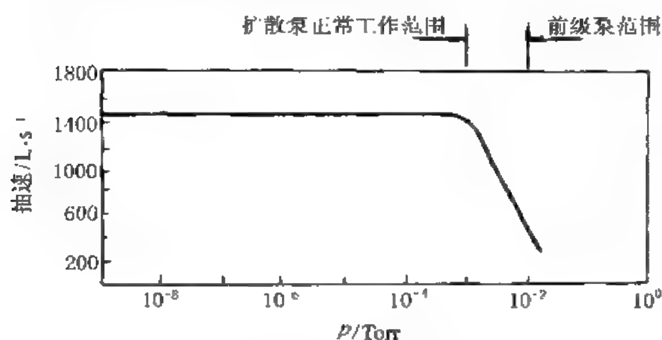



图 2-92　高速油扩散泵的工作特性

（1Torr＝133.322Pa）

扩散泵无旋转部件，因此无磨损，使用寿命长。使用一段时间后，如极限真空下降，只需更换泵液。扩散泵用作质谱仪器真空抽机的最大缺点是泵液蒸汽造成较高本底以及仪器突然暴露大气时，泵液可能倒流到质谱主机内造成严重污染和危害。

2. 涡轮分子泵

如前所述，扩散泵是依靠高速喷射的蒸气流给气体分子定向的动量来完成抽气作用，而涡轮分子泵则是利用高速旋转的涡轮叶片不断对被抽气体施以定向的动量和压缩作用，将气体排走的。

图 2-93 给出了涡轮分子泵的基本结构。它有四个基本部分，即：（1）带进气口法兰的泵壳；（2）装有（15～20）对动轮叶和静轮叶的涡轮排；（3）中频电动机和润滑油循环系统构成的驱动装置；（4）用于安装涡轮排和电动机的底座。

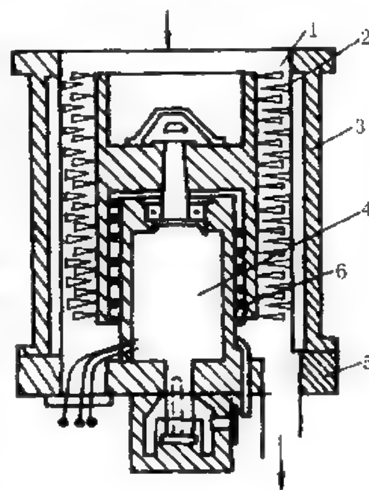



图 2-93　主式涡轮分子泵结构图

1—动轮叶；2—静轮叶；3—泵壳；4—中频电动机；5—底座；6　电机冷却水管

动轮叶［亦称转子，见图 2-94（a）］类似于风扇中的叶片，在轮叶上开有许多均匀的径向斜槽。它们在中频电动机的带动下，以每分几万转的高速旋转，将定向速度传给空气分子。静轮叶（亦称定子，见图 2-94（b））的大小、几何形状与动轮叶相同，但叶面角与动轮叶相反。它们在泵工作时是静止不动的。在涡轮排上，第一个是动轮叶，然后动轮叶和静轮叶相间排列，相互间的最小间隙仅 2mm 左右。每一对动、静轮叶构成一级。动轮叶旋转时给气体以切向速率，使定轮叶两侧有了定向运动的气流。就气体分子与轮叶槽之间的相对运动而言，静止的气流和高速旋转的轮叶之间的关系与运动气流和静轮叶之间的关系是相当的，因此静轮叶同样有抽气效果。

涡轮分子泵所能达到的极限真空主要与涡轮排上动、静轮叶的个数有关，一般（15～20）级的泵可达到（$10^{-5}$～$10^{-6}$）Pa。其抽速主要与动轮叶的转速有关，可以从 160L·s$^{-1}$到 1600L·s$^{-1}$。

涡轮分子泵对质谱仪器来说有许多优点：它除有大的抽速和可以达到高的极限真空外；还因没有泵液而无本底污染；对所有气体有近似的抽速；偶而暴露大气不会受损伤等。其主要

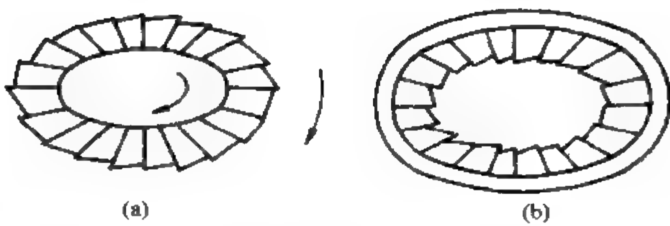



图 2-94 涡轮分子泵的动轮叶 (a) 和静轮叶 (b)

缺点是价格太贵，它的价格约是相同抽速的油扩散泵的 (3～4) 倍。另外，高分辨仪器因防震要求高而不能使用。

3. 溅射离子泵

另一种高真空泵——溅射离子泵也可用于质谱仪器。溅射离子泵是基于固体表面对中性气体的化学吸附作用和阴极表面的电清除作用来除掉被抽气体的真空泵。固体表面有吸附气体分子的能力，但是被吸附的分子使固体表面活性中心减少，直到不再有吸附能力。只有不断更新固体表面，使吸附作用持续下去，吸附现象才具有作为真空泵的实际意义。溅射离子泵利用离子撞击钛阴极时产生的溅射现象，不断在阳极表面形成新鲜的活性钛膜。所谓“电清除作用”是指气体分子电离生成的离子以一定能量打在阴极表面时，其中一部分离子可在阴极上停留很长时间（粘附现象），以致能有效地抽除气体分子。粘附的逆过程是脱附，在一定条件下，粘附与脱附将达到平衡，使不能继续清除气体。在溅射离子泵中，钛阴极的溅射不仅在阳极上不断形成新的活性膜，而且在钛阴极遭受离子轰击较少的区域沉积下来，掩埋那里粘附的离子。

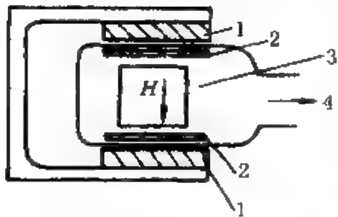



图 2-95 单室溅射离子泵的基本结构

1—磁铁；2—钛阴极；3—阳极筒；4—被抽容器

溅射离子泵的基本结构如图 2-95 所示。在不锈钢外壳中，有一个直径约 20mm 的圆筒状阳极，一般由不锈钢制成。阳极筒两头有钛板制成的阴极，两极之间加 (3～7) kV 直流高压，整个电极系统置于 (0.1～0.2) T [(1～2) kGs] 的固定磁场中，磁场强度的方向与阳极筒轴向一致。直流高压引起电子发射，磁场使电子作螺线运动，增加气体电离的几率，生成的离子在电场加速下轰击钛阴极，引起强烈溅射。溅射出的活性钛或是沉积在筒状阳极内表面形成新的吸附膜，同时掩埋了先前吸附的气体分子，或是沉积在阴极其他部位，掩埋粘附在那儿的离子。这样一个单室的泵抽速只有 (1～3) $L \cdot s^{-1}$，实际使用的泵是由许多筒状的阳极并联起来，组成一个蜂窝状的阳极，阴极则是由大块的钛板组成（见图 2-96）。

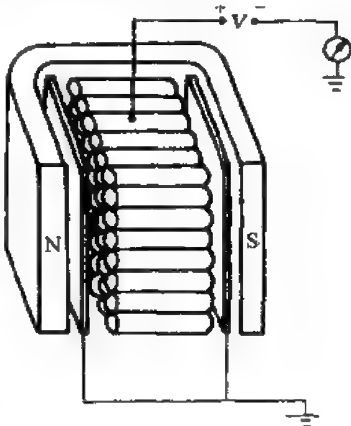



图 2-96 许多单室泵并联

溅射离子泵作为质谱仪器的抽气泵的优点是不使用泵液或润滑、密封油，因此本底很低，使用比较安全，偶尔暴露大气不会损坏。但是，溅射离子泵是靠化学吸附作用工作的，由于惰性气体不易被吸附，对于惰性气体泵的抽速明显下降。另外，这种泵的寿命反比于抽气量，因此通常不适合于色谱-质谱联用。

## 三、真空的测量

### （一）高真空的测量

质谱仪器中通常使用电离式真空计测量压强为（$10^{-1}$～$10^{-6}$）Pa 的高真空。电离式真空计的基本原理是利用一定的方式使残留在被测系统中的气体分子电离，然后检测电离产生的正离子强度。在一定的气体压强范围内，正离子流强度正比于气体压强。根据气体分子电离方式的不同，电离式真空计可分成三种：热阴极电离真空计、冷阴极电离真空计和放射能电离真空计。前两种是质谱仪器中经常使用的，下面分别进行介绍。

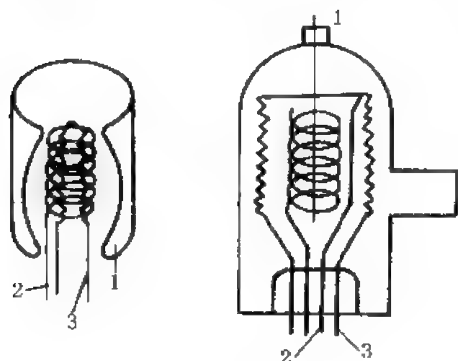


图 2-97 热电离真空规
1—阴极；2—栅极；3 灯丝

1. 热电离真空计　热电离真空计，简称“热规”，它使气体分子电离的方法从本质上说与质谱电子轰击源所采用的方法相同，即利用加热阴极（即灯丝）时发射的电子使气体电离。图 2-97 是两种不同电极配置的热阴极电离规管。它们的结构很简单，三个电极封在一个圆筒形的外壳中，其中一个电极是用于发射热电子的阴极；另一个是栅极，栅极上加正电位，以加速阴极发射的电子；第三个电极是离子收集极，用于接收气体电离生成的正离子。

热电离真空计除上述规管外，还有一套测量仪器，包括规管的工作电源、发射电流稳定装置、离子流检测放大器和规管自动保护装置等。

热规具有测量范围宽（$10^{-1}$～$5\times10^{-6}$Pa）、稳定性好、精度较高［±（10～20）%］、响应快、不受机械震动和外界环境影响等优点。它的主要缺点是阴极易受过量空气及泵油蒸气等污染物的损害，特别是被测真空系统压强高于 0.1Pa 时，处于工作状态的阴极会烧断。

2. 冷阴极电离真空计

冷阴极电离真空计简称“冷规”，它是利用低压气体在强电场和强磁场下的冷阴极放电作用使气体分子电离的原理。图 2-98 表示一个冷阴极电离规的结构。在两块平板状的电极间设置一个筒状（或环状）的阳极，两极间加（2～4）kV 直流高压，引起电子发射。规管的整个电极系统置于一个强度为零点几特斯拉的磁场中，磁场垂直于电极平面。由于冷阴极发射产生的电子数目较少，电离效率低，磁场的作用是使电子作螺线运动以增加与气体分子作用的几率，提高灵敏度。冷阴极电离真空计也有一套测量仪器，包括阳极高压直流稳压电源和离子流测量仪器。

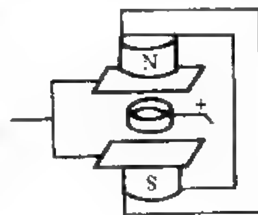


图 2-98 冷阴极真空规

冷规的一个突出优点是坚固耐用，一方面是冷规不存在热阴极，真空系统因意外事故暴露于高气压不致损伤规管，一些气体对阴极的污染和损害也较少。另一方面规管和测量仪表结构均较简单。商品冷规规管是全金属的，操作或拆洗、安装时几乎无损坏的危险。其缺点是放电稳定性差。使用一段时间后电极被污染，造成溅射、引起短路或测量不准，但清洗后可以复原。另外，使用长久而“衰老”的规管在低气压下（小于 $10^{-4}$ Pa）常常由于不放电而失效，造成操作者的错误判断。

### （二）低真空的测量

用于测量（$10^{4}$～$10^{-1}$）Pa 低真空的仪表相当多，质谱仪器中常用的是热导式真空计。

热导式真空计利用低压下气体分子的热传导与压有关这一原理。如图 2-99 所示，封装在玻璃圆管的低压空间中的一根金属丝，通适当电流使其加热，如果不存在对流，则达到平衡之时，热丝产生的总热量 $Q$ 应等于热丝热辐射 $Q_R$、热丝引线的热传导 $Q_L$ 和气体分子热传导 $Q_C$ 三者之和，即 $Q=Q_R+Q_L+Q_C$。$Q_R$、$Q_L$ 只与金属丝的加热温度和环境温度有关，而与圆管中的气压 $p$ 无关。在高压强下，气体热传导 $Q_C$ 也与压强无关，在很低的压强下，因气体传导的热量相当小 $Q_C<<Q_R+Q_L$，可以不加考虑。但是在中等压强［约 $(10^3\sim10^{-1})$ Pa］时，$Q_C$ 与 $p$ 成正比。在这一压强范围内，在一定的加热条件下，可以根据气体分子通过热传导对热丝的冷却能力作为压强的指示。气体压强愈高，热丝温度愈低。如果用热电偶直接测量热丝的温度变化，就是热偶真空计；如果通过测量热丝电阻变化来确定温度变化，则称电阻真空计。在质谱仪中这两种真空计均有使用。下面介绍它们的结构和特点。

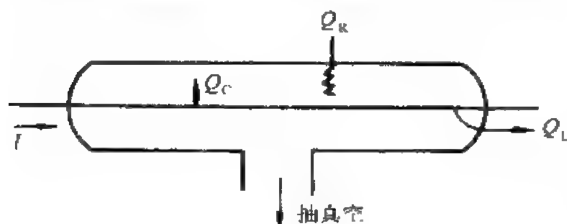


图 2-99　热导式真空计工作原理

（1）热偶真空计　分热偶式规管和测量仪器两部分。热偶式规管由加热丝和用来测量加热丝温度的热电偶组成。测量仪器包括规管热丝稳流电源和热偶电势测量仪表。

（2）电阻式真空计　由电阻式规管和测量仪器两部分组成。规管结构相当简单，金属或玻璃规管壳内封有一根金属电阻丝（常用钨、铂、镍等材料制成），电阻丝两端用导线引出管壳。用惠斯顿电桥测量电阻变化，具体测量有三种方法：① 定压式　维持丝的加热电压不变，测量流过热丝的电流；② 定流式　维持丝的加热电流不变，测量丝两端的电压；③ 定温式　维持丝的温度不变，测量输入功率的变化。

这两种真空计结构简单，价格低廉，性能比较稳定，真空系统突然漏气不致于损坏。尽管环境温度和气体种类对测量结果有一定影响，但是在质谱仪器中作为前级真空测量完全能够满足要求。

**（三）真空系统的检漏法**

真空容器中的极限压强与容器的漏气量以及抽气机的有效抽速有关。当质谱仪器达不到正常工作所需要的真空时，首先判断是否由于漏气造成的。漏气的判断方法是先将系统抽空到一定压强，然后关闭阀，将系统和泵隔断，测量压强的变化。图 2-100 是孤立系统压强随时间变化的情况。

图 2-100 中，曲线 1 是压强保持不变，系统不漏气。此时如果达不到预定真空是由于抽气机工作不正常造成的。曲线 2，是压强随时间直线上升，说明系统漏气。曲线 3 和曲线 4 是系统内部有放气现象时的情况，在阀刚关闭后一段时间内，放气现象使压强增加，以后放气达到饱和。曲线 2 与 1 情况相同，不存在漏气；曲线 3 与 4 情况相似，压强随时间增加，体系漏气。

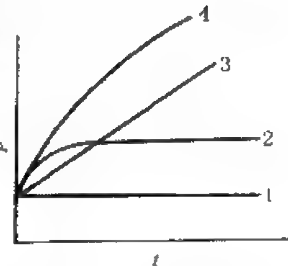


图 2-100　孤立系统的压强变化

只有在确定了系统漏气后，检查漏孔位置才有意义。检漏的一般原理是利用漏孔两端的压力差引起的气体流动产生的种种效应。造成漏孔两端压力差的方法有两种，一种是容器内压强高于外压强，即所谓压力检漏；另一种是内压强低于外压强，即真空检漏。由

于仅仅依靠空气的压强差产生的效应灵敏度很低，无法检查出微小漏孔。因此，现代真空检漏方法是使用示漏气体和相应的探测器。示漏气体和探测器分别处于器壁两边，当遇到漏孔时，示漏气体便从漏孔泄出，使探测器发生响应。这类检漏法包括卤素检漏法、氦检漏法、真空计检漏法和质谱仪检漏法，但选用时必须考虑示漏气体对仪器的腐蚀作用、可能残留在体系中产生高的本底以及简便易行等因素。实际上，对于质谱仪器，最常采用的检漏方法是真空计检漏法。

真空计检漏法是基于一些真空计，如热导真空计和电离真空计，它们的读数与气体种类有关，选用适当的示漏气体，这些真空计就能用作很好的探测器。由于真空系统中总是安装有真空计，用这种方法检漏不需要另外的探测器，所以既方便又便宜。这种检漏方法使用的范围就是真空计的测量范围。热导式真空计只适合于 (0.1～10) Pa 的真空范围，示漏气体可用氢、二氧化碳、丁烷、丙酮、乙醚、乙醇等，它能检出的最小漏孔为 $(1.3\times10^{-3})$ Pa・L・$s^{-1}$；电离真空计使用的压强范围小于 0.1Pa，其最小可检漏孔约为 $(1.3\times10^{-4}\sim1.3\times10^{-5})$ Pa・L・$s^{-1}$，示漏气体常用氢、氦、氩、二氧化碳以及丁烷、乙醚等有机物。

一种实际有效，简便易行的检漏操作是用注射针向怀疑漏气的地方注射乙醇或丙酮，如果确实有漏，汽化的乙醇、丙酮分子会从漏孔进入真空系统，并到达真空计，使真空计的指示向压强大的方向摆动。

## 四、各种真空部件

除了真空泵、真空计外，真空系统还有一些其他部件，其中主要是真空阀和真空连结。

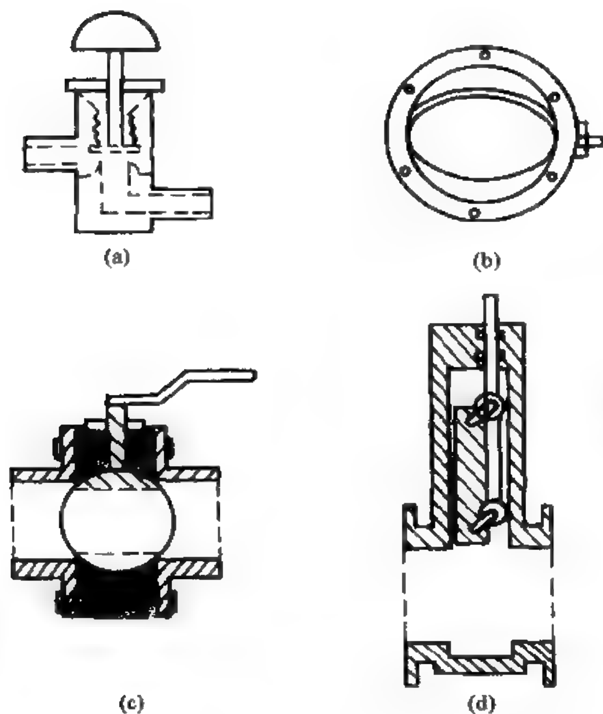



图 2-101　各种高导阀门

(a) 活塞阀；(b) 蝶阀；(c) 球阀；(d) 闸阀

真空阀门是用于改变气流方向或气体流量大小的零件，是真空系统中必不可少的一部分。真空泵等各种真空部件必须连接成一个整体，真空连接的好坏，直接影响真空系统的性能。

### (一) 真空阀门

1. 高导阀门

在质谱仪器维修的时候，常常需要用阀门把它和抽气系统隔断，这种安装在抽气管道关键部位的阀门必须是高导阀门，否则将会降低泵效。普遍采用的高导阀门有活塞阀、蝶阀、球阀和闸阀。

活塞阀（盘阀），见图 2-101 (a)。这种阀是靠一个带弹性体垫圈的盖盘紧压在阀座上来实现系统隔断的。用波纹管将阀杆密封，避免操纵时大气漏入真空系统。这种阀工作可靠，不需要维护，但阀的流通路程较长，为减小流阻常常需要选用大阀门。

蝶阀：见图 2-101 (b)。蝶阀的结构简单、体积小、开关方便，装在相同直径的真空管道中，总通导不变。阀的密封作用是由一个

带 O 型密封圈的圆板和阀体紧密接触得到的，圆板上有阀杆，当阀杆转动 90°时，阀由关变为开。其缺点是阀杆常常是一个漏气源。

球阀，见图 2-101 (c)。球阀中有一个金属球，球上有一个大穿孔，阀杆转动金属球，使穿孔方向改变，以开启或切断气路。金属球与阀杆、阀体的密封均依赖于弹性密封圈。

闸阀（门阀），见图 2-101 (d)。一个盖盘与一滑杆相联，当滑杆压到底时，盖盘将门盖住，可将气路切断。在盖板上开有环形槽，槽内嵌入 O 型密封圈以保证密封。滑杆与阀体也用 O 型圈密封。

2. 流量控制和定量阀

在气体分析、色谱-质谱联用分析中常需要控制气体流量，针阀是广泛应用的流量控制及定量阀。常见的阀头式样如图 2-102 所示，利用锥形阀头与阀座之间的距离来调节通导能力。多数定量阀上还有类似千分尺的微动装置。各种针阀必须小心操作，过分旋紧极易损坏阀座。

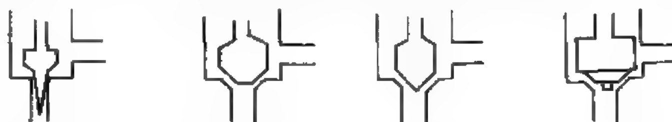


图 2-102 针阀的阀头式样

3. 电磁阀和气动阀

真空阀的操作可以用手动方式，也可采用电磁力或气动控制方式。

图 2-103 (a) 是一种电磁阀，它的密封部分与盘阀相同，平时由弹簧压紧盖住，需要开启时，在电磁线圈中通电，铁芯带着盖盘一起被吸上去。电磁阀便于进行联动控制。例如安装在机械泵和扩散泵之间的电磁阀，电磁线圈和泵的马达可共用一个电源，机械泵通电启动时，阀就打开；切断电源，泵停止抽气时，阀便自动关闭。有一些质谱仪器的分析对象是高沸点活性物质，金属材料在高温下的催化作用可能使样品发生变化，这时常常采用全玻璃电磁阀 [图 2-103 (b)]，它的铁芯封装在玻璃里。

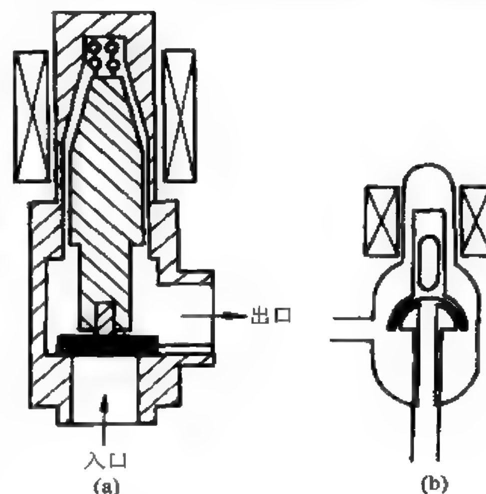



图 2-103 电磁阀

(a) 普通电磁阀；(b) 全玻璃电磁阀

气动阀是依靠压缩空气来开关阀门的。有一种气动阀其密封结构与闸阀相同，但它有一个气缸，气缸两端各有一根压缩空气导管，阀杆与气缸内的活塞相连。当压缩空气从气缸顶部的导管进入气缸时，活塞带着阀杆向下移动，直到盖盘完全与阀座密封切断气路。需要开启时，压缩空气从另一导管进入气缸，将活塞向上推。气动阀由于不用电作为动力源，常常用作突然停电等意外事故发生时的保护阀。压缩空气来自于空气压缩机的储气室或压缩空气钢瓶。

**（二）真空连接**

对于真空系统的组装来说，最重要的要求是连接处密封不漏气，同时要有足够的机械强度。

永久性真空连接方法是金属部件之间的焊接，玻璃间的烧结，玻璃与金属部件之间封接。

在处理涉及玻璃部件连接时，要特别注意被连接两部分的膨胀系数应相当接近，否则在温度变化较大时玻璃部分会炸裂。

可拆卸真空连接最方便的方法是依赖弹性体（如O型圈）以保证密封，但弹性体不能耐高温，使用的温度范围一般低于200℃。高温条件下，总是使用铜、铝、金、银等塑性较好的金属作为密封材料。

1. 用弹性体垫圈的可卸连接

常用的是凸缘连接（亦称法兰连接）。被连接的两个部件中，一个有一环状凸缘，而另一个有一对应的环状凹槽，槽中放置一个环状弹性体垫圈（O型圈），四周有螺栓，调节螺栓压力，使弹性体压缩填满凹槽，以达到密封的目的。凹槽可以有各种不同的形状，如圆弧形、V型、方型等（如图2-104）。密封性能主要取决于与弹性体接触面的光洁度。

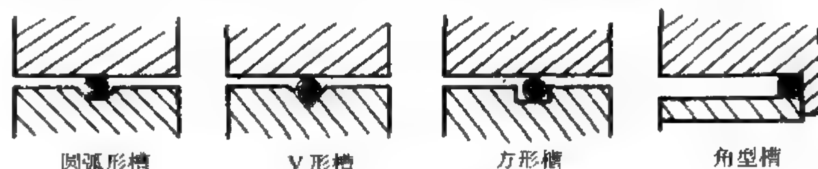



图2-104 法兰连接的各种形式

2. 用金属垫圈的可拆卸连接

一种是类似于O型圈的丝密封圈，一根金属丝夹在两个平面法兰盘之间，加压后变形起到密封作用。

另一种是剪切一个矩形截面的金属垫圈，图2-105给出几种密封方式，其中(a)、(b)是阶形密封，(c)、(d)是刀缘密封。

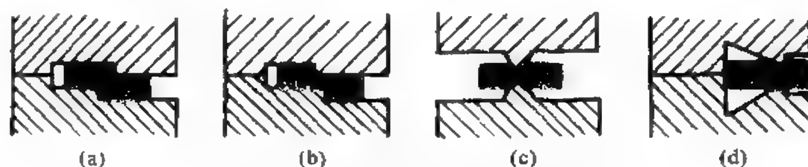



图2-105 矩形截面金属垫圈密封

金属垫圈比弹性体垫圈使用温度高、放气少、渗透率低，但是需要夹紧的压力大，重复使用的次数少。

## 第七节 质谱仪器的基本指标

一般用几个基本指标来衡量一台仪器的性能。质谱仪的三个最重要的指标是：质量范围、分辨本领和灵敏度。有的指标，如扫描速度等，对某些应用具有特殊的意义。仪器的性能还应该从仪器所具有的功能多少来衡量。如质谱仪的进样方法、电离方式、质量分析器的功能，计算机功能等都是衡量仪器性能的指标。

### 一、质量范围

质量范围（Mass Range）就是一台质谱仪能够测量的离子质量下限（Lower Limit）与上限（Upper Limit）之间的一个范围。离子质量的单位即原子质量单位（Atomic Mass Unit，简称amu）。实际上质量范围的下限却从O开始，所以一台仪器的质量范围就是这台仪器所能测量的最大的$m/z$值。这是一个非常重要的参数，因为它决定了可测量的样品的分子量。特别

是在质谱应用进入到生物大分子分析的时代，质量范围已成为质谱学工作者最感兴趣的焦点。在大部分商品仪器的质量上限不超过4000的情况下，人们已将目标设在几万以上，而且取得了不少突破。

从理论上讲，许多质量分析器都能测量 $m/z$ 值为无穷大的离子。例如，就磁场型质量分析器而言，根据式（2-3），$m/z$ 与加速电压 $\bar{V}$ 成反比，当 $\bar{V}\to 0$ 时，$m/z\to\infty$。又如，对FTMS来说，当频率 $f\to 0$ 时，$m/z\to\infty$ [见式（2-48）]。但实践中这些都是不可能的。在磁场型仪器中，$V$ 必须维持一个较大的值，以使仪器能获得所要求的灵敏度及分辨率。因此，每台仪器都存在一个质量上限，这个上限对于磁性仪器来说通常是指在最高加速电压下的最高质量数。随着仪器制造技术的进步，上限在不断地突破。磁场型分析器通过增加磁铁的几何尺寸（$R_m$）及提高场强等方法，质量范围已大大提高。已有质量范围超过20000的报道。飞行时间质谱仪和傅里叶变换质谱仪都已被证明能达到较高的质量上限（大于10000）。而四极滤质器则无法与上面几种仪器相比，虽然经过技术更新它的质量上限只达数千。

其他旨在提高质量上限的分析器仍在研究之中，如一种叫 Wien Mass Filter 的仪器能获得 $m/z$ 值为30000的离子信号。还有获得 $m/z$ 值为70000的离子信号的报道。

质量范围的提高在很大程度上还要归功于新的电离方法的出现。只有像快原子轰击、铯二次离子法、激光解吸、等离子体电离及电喷雾等手段才能使大分子有效地离子化。

目前在高质量区测量的一个困难是质量误差较大。一般 $m/z$ 值在10000以上时，误差可达几个u。$m/z$ 值越大，误差就越明显。这一方面与仪器及计算机技术有关，缺乏标准样品而无法准确地校正标尺也是一个原因。

## 二、分 辨 率

分辨率（Resolution）是仪器对不同质量离子分离和对相同质量离子聚焦两种能力的综合表征。

如果有两个离子峰其质量数分别为 $m_1$ 和 $m_2$，两峰的质量数之差为 $\Delta m=m_2-m_1$，当仪器把这两个峰刚好分开时，就定义为仪器的分辨率：

$$R=\frac{m_1\ (\text{或}\ m_2)}{\Delta m} \tag{2-69}$$

所谓“刚好分开”，是指前一峰的峰尾和后一个峰的起点相连，且连结点刚好落在基线上，或者说两峰的中心距 $\Delta x$ 等于两峰的平均宽度 $W=\frac{W_1+W_2}{2}$（见图2-106）。

例如，设两峰的质量数分别为100和101，当两峰刚好分开时仪器的分辨率 $R=\frac{100}{101-100}=100$；如果刚好被分开的两峰质量数分别为100.0和100.1，则此时仪器的分辨率为1000。如果要将质量数分别为1000和1001的两峰分开，仪器的分辨率也应达到1000。由此可见，分辨率的物理意义是仪器在质量数 $m$ 附近能够分辨的最小相对质量差。分辨率100表示在质量数100附近，仪器能分辨的质量差 $\Delta m$ 为1u；分辨率1000表示在质量数100附近，仪器能分辨0.1u，而在质量数1000附近则只能分辨1u的质量差。同样是分辨1u的质量差，离子质量



图2-106 “刚好分开”的峰

($m$) 越大，要求的分辨率越高；在相同离子质量数上，分辨率越高，能够分辨的质量差越小，测定的质量精度越高。这说明质量测定精度既和分辨率有关，又与被测离子的质量有关。在相同的分辨率下，测量高质量离子的质量精度低，而测量低质量离子的质量精度高。换言之，在相同的质量精度要求下，测定较高质量离子，要求较高的分辨率。

在实际测量仪器分辨率时，往往很难找到两个刚好分开的离子峰，因此，可以任意选择两个分开的离子峰，或选择有部分重叠的离子峰，然后将公式（2-69）改写为

$$R=\frac{m}{\Delta m}\cdot\frac{a}{b} \tag{2-70}$$

式中，$a$ 为两个峰的中心距，$b$ 为平均峰宽（当两峰相隔不很远时，近似为其中任一峰的峰宽）。

由于峰宽测量方法不统一，对同一质谱，可能得到不同分辨率结果。现在国际上规定使用 10%峰谷作为测定分辨率的标准。所谓 10%峰谷是指相邻的两个等高峰间的峰谷高度为峰高的 10%（见图 2-107），即两峰各以 5%峰高重叠。此时，峰宽 $b$ 的测量点确定为 5%峰高处。有一些质谱仪器生产厂商以 50%峰高来测量分辨率，此时峰宽的测量点在 50%峰高处，测得的峰宽值显然比 5%峰高处的测量值小，用公式（2-70）计算得到的 $R$ 显然大于 10%峰谷方法。因此在考察厂商提供的仪器分辨率指标时，应注意其测量方法。

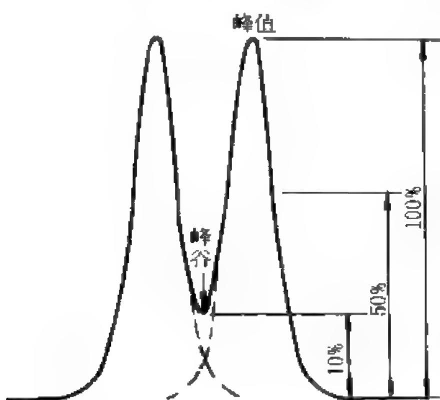



图 2-107　分辨率的测定标准

分辨率是衡量仪器性能的一个极其重要的指标。高的分辨率不仅可以保证高质量数离子以整数质量分开，而且当测量的离子精度足够高时，例如达到（0.001～0.0001）amu，可以借助计算机进行精密质量计算，获得离子的元素组成，为解析质谱数据提供极为有用的信息。

在分辨率方面，傅里叶变换质谱具有很大优势。如本章第三节中所指出，它的典型数据达 11000000（FWHH 定义）。磁场型质谱计也能达到很高的分辨率，这是双聚焦离子光学理论研究的成果。飞行时间质谱仪和四极滤质器均无法达到较高的分辨率。

## 三、灵　敏　度

灵敏度（Sensitivity）参数标志了仪器对样品在量的方面的检测能力。它是一台仪器的电离效率、离子传输率及检测器效率的综合反应。根据不同的测试条件，灵敏度可用不同的方法来描述。但总的来说，各种方法分属于绝对灵敏度和相对灵敏度两个概念。前者指分析样品时在记录器上得到可检测的质谱信号所需要的样品量（克）；后者指可探测到的微量杂质的最小相对浓度。

有机质谱常用某种标准样品的最小检测量来衡量灵敏度参数。如用硬脂酸甲酯作标样，检测其分子离子峰信号，同时给出信噪比值。当测试条件相同时，所用的样品量越小，表明仪器的灵敏度越高，这种方法就是绝对灵敏度法。

在文献中也有用物质的量（mol）浓度来描述灵敏度参数的，这主要是为了叙述方便。当样品是经过化学反应或酶反应后的产物时，用物质的量浓度（简称为“浓度”）更为常见。如果知道样品的分子量，则以浓度为单位的灵敏度可折算为以克为单位的灵敏度。

不少仪器采用相对灵敏度法。相对灵敏度可衡量仪器检测含于其他物质中的极微量样品的能力。若相对灵敏度为通常用 $\mu g \cdot mL^{-1}$或 $mg \cdot L^{-1}$表示（1ppm），相对灵敏度与进样量有关，增加进样量能增加样品的绝对量，使仪器较容易检测出样品的信号。但无限制地增加进样量会使样品信号被无用的本底或噪声所淹没。

检测气体样品时，常用质谱测得的离子流强度（A）与离子源内气压（Pa）之比值来衡量仪器的灵敏度，其单位为 $A \cdot Pa^{-1}$。在一定的气压下，得到的离子流强度越大，表明仪器的灵敏度越高。

其他还有几种表示灵敏度的方法，由于不经常使用，这里不一一介绍。

一般来说，仪器的灵敏度与分辨本领是一对矛盾，磁场型仪器提高分辨率的最有效办法是调小离子源及接收器狭缝，这将使一大部分离子无法到达接收器，从而降低了灵敏度。四极滤质器两者之间也有反比例关系。傅里叶变换质谱仪是一个例外，它的灵敏度不会随分辨率提高而降低。这一方面是因为仪器不存在狭缝、透镜等，另一方面分辨率的提高必须增加检测时间，这也有助于灵敏度的提高。

灵敏度参数还与许多其他条件有关，如离子化手段。检测器类型等。不同的样品也产生不同的灵敏度。因此，在讨论灵敏度时，必须先弄清楚具体的测试条件，否则将无法准确反映仪器的真实性能。

## 四、峰　形

质谱峰的峰形，反映了一台仪器的状态，包括透镜电位是否正常，各狭缝位置是否匹配及其他因素。

峰形可从两个角度进行考察，第一是对称性，显然不对称的峰形是不正常的。峰形对称与否一般通过观察就可知道。第二是峰顶与峰底的宽度差是否很大。太大的宽度差也表示峰形处于不正常状态。这一点可通过计算峰形系数的方法来表征。如图 2-108 所示，量取峰高 90%、50%、10% 三处的峰宽值 $W_1$、$W_2$、$W_3$，然后用下式计算峰形系数：

$$峰形系数=\frac{W_3-W_1}{W_2} \tag{2-71}$$

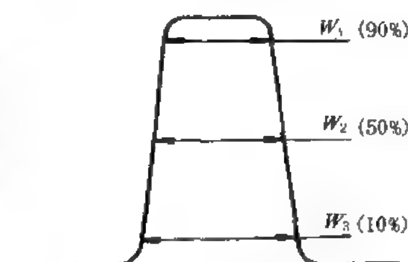



图 2-108　峰形系数的计算

当峰形系数小时，表明峰比较陡。

在具有狭缝的磁场型质谱仪器中，峰形与狭缝宽度有关，过小的狭缝宽度或狭缝位置不对都将影响峰形。图 2-109 显示了离子束像宽 $a$ 与接收狭缝宽 $S_2$ 之间三种不同关系时的峰形。当一束矩形离子通过宽度 $S_2$ 大于像宽 $a$ 的狭缝时，将获得一个梯形峰（Ⅰ）；当 $S_2=a$ 时，所获得的峰是三角形（Ⅱ）；当 $S_2<a$ 时，将获一个强度降低了的梯形峰（Ⅲ）。当离子束本身是梯形时，所得结果如图 2-109 的右半部分所示。

## 五、精密度与准确度

精密度和准确度是衡量仪器测量所得数据可靠程度的两个参数。精密度指的是重复测量时所得各值之间的接近程度，反映了测量过程的重复性；准确度指的是测量值与真值的逼近程度，反映了测量的准确性。表征测量值接近真值程度的准确度包括系统误差和精密度两个概念。

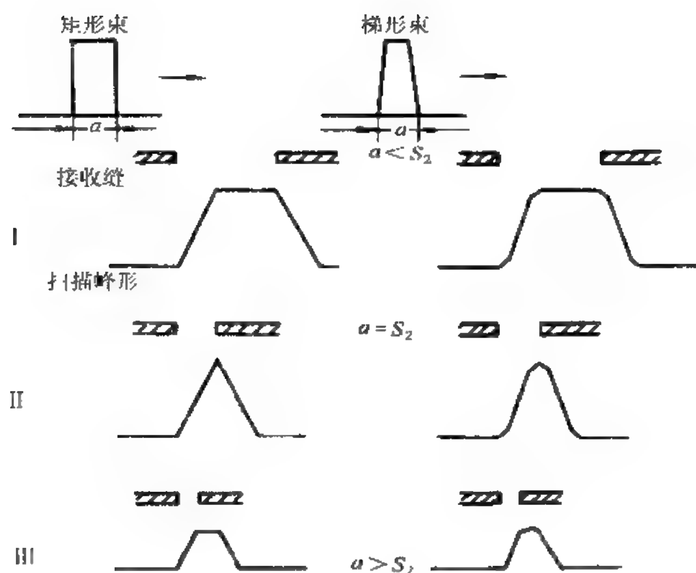



图 2-109　束宽、接收狭缝宽与峰形的关系

精密度值是由测量过程中产生的偶然误差（随机误差）决定的。这种误差主要是由仪器本身的不稳定性和操作者操作过程中的偶然性引入的。计算精密度有好几种方法。一种能较客观地评价此值的方法是标准偏差法，也称均方根偏差法，其计算公式如下：

$$S=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i-\bar{x})^2}{n-1}} \tag{2-72}$$

式中，$x_i$（$i=1, 2, \cdots n$）是各次测量值，$\bar{x}$为各次测量值的平均值，$n$ 为测量次数。根据统计规律，测量次数越多（$n$ 越大），精密度越好（$S$ 值越小）。其他比较简单的计算方法还有极差法、平均偏差法等。但均不如标准偏差法客观。

精密度是准确度的必要条件。精密度差就不可能获得好的准确度。但好的精密度并不能保证好的准确度。

质谱仪安装时都对环境提出要求，如室温、振动、电源稳定度等。这能避免或降低某些偶然误差。同时由于自动化程度的提高，人为操作误差变少，因此，大多数仪器能保证较好的精密度。

准确度值由测量过程中存在的系统误差决定。这种误差主要是由仪器的内在因素引起的。准确度的计算方法是直接将测量值与真值相减。在质谱仪中用原子质量单位表示。准确度不但要求重复性好，而且要求测量值与真值接近。因此，准确度参数中已包含了对精密度的要求。一般商品仪器均给出准确度值。这个参数与前面介绍过的参数一起较全面地反映一台仪器的性能。

提高准确度的途径是限制系统误差，这必须从系统本身加以考虑。例如，四极滤质器从本质上讲就无法达到磁场型双聚焦分析器所能达到的准确度。另外，若仪器的质量标尺存在较大误差，必定会影响到准确度。用外标准所能获得的准确度差，只能进行低分辨质谱测定。要获得高分辨数据并进行元素组成计算时，必须用内标法。

# 第三章　计算机在质谱中的应用

## 第一节　意义及发展

在仪器分析中质谱法有着广泛的应用。由于质谱仪的数据输出速度很快且数据量大，这使得质谱工作者的负担加重。用计算机采集和处理质谱数据可节省时间、提高工作效率。如果计算机控制了质谱实验室中全部的操作，则将使有高度专业修养的人员解放出来，促使质谱学家们开展更富有创造性的工作。但是计算机将不会完全取代人类专家，而只是帮助人们进入更智能化的活动中。

早在60年代末和70年代初，人们便开始意识到由大量分析方法产生的实验数据有必要用计算机来处理。在质谱学中迫切需要应用计算机的原因有两个：① 获取完整的高分辨质谱数据以测定化合物的分子式和离子式；② 在GC-MS联用技术中使用了重复扫描技术。最早的解决办法是离线处理。当时用的一种方法是用磁带记录下由电子倍增器输出的扫描模拟信号，然后将这些数据经数字化后存至另一磁带上，数字化后的数据由计算机进行顺序处理。这种离线的处理方法很费时间，另外，由于数据记录装置的引入，如磁带等，常将种种技术限制强加给系统。因此，后来人们采用在线方法，将质谱仪直接同计算机连接，使得处理结果更为可靠、迅速。这种在线方法的成功同计算机制造商不断努力，开发通用的、价格合理的硬件是分不开的。大规模集成电路的出现，使得如今人们已普遍将计算机作为质谱仪的一个组成部分。

图3-1表示一种在线质谱仪。它是由中央小型计算机分别控制两个微处理器，它们各有自己的专门任务。图右边的微处理器用来采集和处理质谱数据，如噪音的识别及排除，多重检测和标识等。所有这些过程都是在扫描一离子峰和将其输出到存贮器（通常是一硬磁盘），之间完成的，存贮的数据用于中央小型计算机的进一步处理。图左边的微处理器则用于控制质谱仪的各电子或机械功能，如进样、离子源、分析器及检测器等的控制。也许最为明显的控制方法是将现有的质谱仪操作全盘自动化。

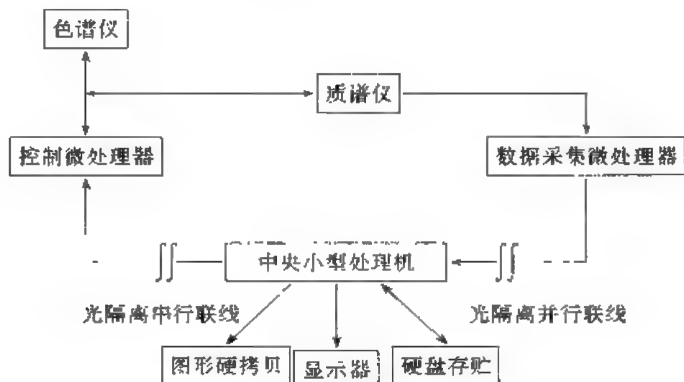



图3-1　典型的在线质谱仪

在质谱仪中，计算机除了用于采集和处理数据，仪器控制外，还有一最必不可少的，也是计

算机在质谱学领域中发展最快的一个领域　　数据分析。数据分析从早先的本底扣除、峰质量数和峰强计算发展到如今用各种数学手段处理质谱数据，如用模式识别法分类化合物的各种特征、因子分析法求混合物成分、回归技术分析定量数据、人工智能法解析化合物的结构等。

回顾分析化学的发展历程，大致可将其划分为如下几个不同的阶段：

① 经典分析化学　S　A

② 仪器分析　S　I—A

③ 自动分析　S—I—C—A

④ 带有机器人的自动分析　S——I——C——A

R

其中．S—进样（样品），I—分析仪器，C—计算机，A—分析化学家，R—机器人。

质谱学的发展也不例外，带有机器人的全盘自动化质谱仪是人们目前及将来努力的目标。在现阶段有两大发展趋势值得注意：一是用数据工作站的方式处理数据，它的典型形式如图3-2。在数据工作站形式下，质谱仪器远离工作站，仪器控制和数据采集则分别由安装在质谱仪内的微处理器来完成。此时，质谱仪仅是网络中的一个结点，在网络上的每一台终端都可由用户来操作使用。二是专家系统。专家系统是处理现实世界中需要专家作出解释的复杂问题以及使用专家推理的计算机模型解决这些问题。评价一个专家系统一般要考虑以下几个问题：

- 知识表达方式是否合适，是否需要进一步扩充和修改？
- 系统能否给出正确的答案并伴以正确的理由？
- 系统中包括的知识是否与专家一致？
- 系统与用户交互是否方便？
- 用户需要哪些便利和功能？

开发一个专家系统是一个长期的反馈过程，新技术的不断发展使任何一个专家系统都处在变化之中。

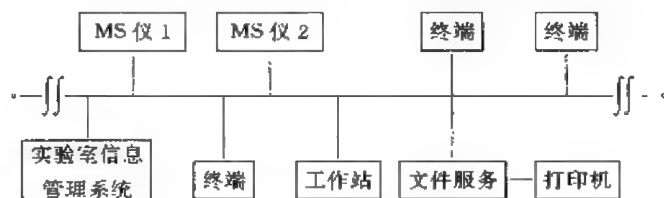



图 3-2　数据工作站网络系统

本章的目的不是为了详细地给出用在质谱仪中计算机的硬件、软件和数学处理方法，而是着重介绍基本概念，描绘出计算机辅助质谱系统领域的大致轮廓。

## 第二节　计　算　机

计算机在质谱仪中的主要作用是完成数据采集、数据处理和仪器控制三大任务。目前大多数质谱仪所用的计算机都是 IBM 微型计算机及兼容机，如 Finnigan 公司的 ITD 800GC 离子阱质谱，配置的是广泛使用的 IBM/XT/AT 微型个人计算机；VG MASS-LAB 公司的 VG SX 和 SXP 系列四极质谱仪及数据系统…… SPECTRLAB PC 用的也是 IBM/XT/AT 或兼容机。

## 一、IBM 微机系统概述

IBM PC 最小的硬件配置只需要三部分，即键盘、显示器和一个系统板（板上有 CPU 和存贮器）及一块选件板的主机箱。这种最小配置仅能使用系统内部固化的程序，一般适合于教学或开展简单的数据处理或控制方面的应用。为了扩大 IBM PC 的应用范围，它的存贮容量、输入输出功能，以及运算处理能力都需作进一步的扩充，例如：

（1）内存贮器容量　系统板上可以插上内存扩充板以扩充其内存容量。添加存贮器选件板后，还可以进一步扩充。如果把系统中只读存贮器（ROM）的容量也计算在内，则最大内存容量可有很大提高。如 IBM PC/XT/AT 的最大内存容量可达 1MB（1 兆字节）。

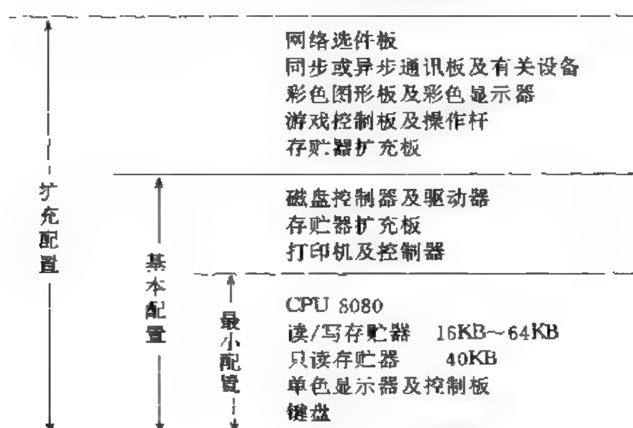
（2）外存容量　系统可用录音机作为外存贮器，但更常用的是在主机箱内安装 5in 的软盘驱动器，每台驱动器的存贮容量为 360kB（千字节）。PC/XT 还可安装一台温彻斯特硬盘机（它的容量在 10MB 以上）和一台软盘机，如果需要的话，还可购买扩充主机箱增加两台软盘机。

（3）运算处理能力　系统板上可增加一个大规模集成电路芯片——协处理 8087，从而使运算处理速度提高几十倍。

（4）输入输出设备　系统还可以连接一台打印机作为硬考贝输出设备，通常用的打印机是点阵式打印机或激光打印机。为了具有图形功能（彩色的），可在机箱内增加一块彩色图形选件板和一台彩色显示器。为了具备数据通讯能力，可增加同步或异步通讯控制板。这样，既能实现 PC 同其他计算机的通讯，还可利用一个或几个标准的串行接口连接其他种类的外部设备，如绘图仪，图形数字化仪、汉字终端等。如需要使用操纵杆或位控制器进行人机交互式图形显示等，则可配置相应的控制器选件板。

总之 IBM PC 的硬件配件比较灵活，可以适用于许多应用领域的不同要求。表 3-1 显示，系统硬件配置的一个简单概括。

**表 3-1　IBM PC 的硬件配置**




除了 IBM PC 机本身丰富的硬件配置外，它还有丰富的软件供用户使用，最常见的有：

MACRO　语言　　　DBASE　语言
FORTRAN　语言　　WORDSTAR　软件
BASIC　语言　　　MS-DOS　操作系统

| | |
|---|---|
| FORTH 语言 | C 语言 |
| PASCAL 语言 | LOTUS 1—2—3 软件 |
| PROLOG 语言 | WORDPERFECT 软件 |
| LISP 语言 | UNIX 操作系统 |
| COBOL 语言 | MS WINDOWS 软件 |

在中文 DOS 的支持下，也可运行上述软件的中文版。

## 二、常见术语

**模拟信号** 模拟信号指的是随时间连续变化的信号，这些信号在研究的一连续时间内其幅值取连续值。

**数字信号** 指的是在有限的离散瞬时上取值的信号。

**量化** 量化就是采用有限长的一组数码（如二进制码）去逼近离散的模拟信号的幅度值。

**量化单位** $q=FSR/2^n$，这里 $FSR$ 是满量程电压值，单位为 V（伏特），$n$ 为转换器的位数。

**量化误差 $\varepsilon$** 指的是由量化引起的误差。显然，$|\varepsilon|\leqslant q$

**采样定理** 设连续变化的信号 $x(t)$的频谱为 $x(f)$，以采样周期 Δ 采得的离散信号为 $x(n\Delta)(n=1,2,3,\cdots)$，如果频谱 $x(f)$和采样周期满足条件：① $x(f)$有截止频率 $f_c$，即当 $f\geqslant f_c$ 时，$x(f)=0$；② $\Delta\leqslant\frac{1}{2f_c}$或 $f_c\leqslant\frac{1}{2\Delta}$，则可由离散信号 $x(n\Delta)$完全确定频谱 $x(f)$。

**采样** 即按一定时间间隔 Δ 对模拟信号进行取值。

**采样周期** 采样的时间间隔 Δ 也称为采样周期。

**A/D 转换器** 实现将模拟信号（电压值）转换成计算机可处理的数字信号。

**D/A 转换器** 将计算机的数字信号转换成模拟信号以实现计算机对仪器的控制。

另外，A/D、D/A 转换器的特性参数一般有：

① 分辨率

$$r=\frac{\text{量化单位}}{FSR}=\frac{1}{2^n}$$

② 转换时间 对 A/D 转换器指的是在确定的精度内获得数字信号输出所需的时间；对 D/A 转换器，则是指获得模拟信号输出所需的时间。

③ 精度 对 A/D 转换器指的是输入模拟信号的实际电压值同被转换成数字信号的理论电压值之间的差值；对 D/A 转换器，则指输入数字信号的理论电压值同被转换成模拟信号的实际电压值之间的差值。

④ 输出电压的幅度 $U_{max}$ 当 D/A 转换器上的所有位的状态都为“1”时所对应的输出电压值。

## 三、微机辅助 MS 系统实例

VG MASSLAB 公司的 VG SX 和 SXP 系列四极质谱仪及数据系统——SPECTRLAB PC 的主要特性如下：

(1) 接口 槽卡插板加上 PC 接口单元。

(2) 兼容性 SX 200，SX 300 及 SXP 系列质谱仪。

（3）数字控制线　发射电流，电子倍增器电压，抽气及数据系统的所有开/关控制。

（4）D/A输出到质谱仪　标准单元，电子倍增器电压，质量程序，放大器零点；只对SXP系列四极质谱仪作为附加选购件的单元：离子能量，聚焦电压，发射电流，电子能量，分辨，四极场轴电压。

（5）A/D输入　离子流，用户1，用户2。

（6）选购件　阈门控制，多道控制，能量分析器（只对SXP系列质谱仪而言），脉冲计数。

（7）软件　C语言＋8086自动编码器；介质：5¼in 360kB软盘；容量：程序96kB；数据52kB；包括32kB的用户数据缓冲区；存贮要求256kB的RAM；操作系统PC/MS DOS或CP/M。

（8）计算机　IBM PC/XT/AT或兼容机。

## 第三节　仪器控制、数据采集及处理

仪器控制与数据采集涉及两个基本的电路：数-模（D/A）转换电路和模-数（A/D）转换电路。近年来一些半导体厂商大量推出具有12位或更高分辨的完整的控制与采集子系统，又称控制与采集模块，这类模块一般具有如下特点：

① 容A/D、D/A功能于一身，允许许多模拟信号输出及许多数字信号输入，其输入通道一般为12，输出通道一般为1；

② 可用程序和随机方式选择通道；

③ 模块内部均包括完整的数-模，模-数转换电路

④ 模-数和数-模转换电路的分辨率一般均为12位，也有高达16位的；

⑤ 转换速度有的可高达50kH以上；

⑥ 模块内部包含定时控制逻辑；

⑦ 使用方便。

这一类产品的出现大大地方便了数据采集和仪器控制系统的构成。

### 一、仪器控制

随着微型计算机和电子技术的迅速发展，微机技术已被运用于各种分析仪器中。在计算机程序的控制下，通过数-模转换器（D/A）产生的模拟信号，再加上相应的电子技术及其他的机械功能便可实现对仪器的自动控制。目前质谱仪的计算机控制主要是磁场、电场的扫描，离子源参数的设定等，今后将朝着机器人技术方面发展。微机控制线路的流程如图3-3所示。

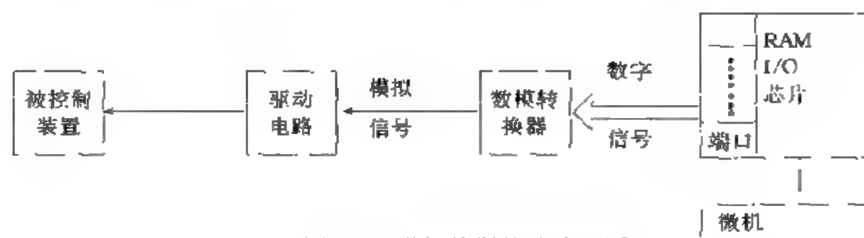



图3-3　微机控制线路流程图

在仪器控制技术中，接口间的联接分为并行、串行两种方式。并行联接主要用于高速通讯的情况。同并行相反，串行用的是一根线或两根线来实现各系统之间的信号传递。串、并行通讯的示意图分别如图3-4和图3-5。

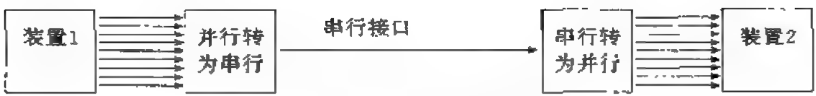



图 3-4 串行传送数据

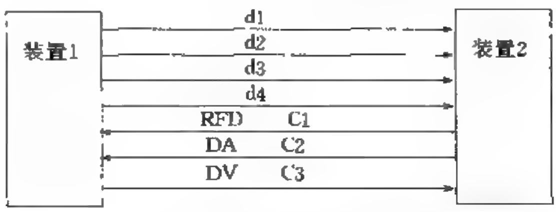



图 3-5 并行数据接口的一个简单例子

RFD—数据准备；DA—数据请求；DV—数据有效；d1～d4—数据或其他信息

由于用于仪器控制方面的电子技术较为成熟，故用户可根据不同的要求，通过类似搭积木的方式，选用各种标准线路元件，构造用于各自目的的仪器控制电路。

## 二、质谱数据的采集和处理

用于质谱仪数据采集的必备硬件单元如图 3-6 所示。

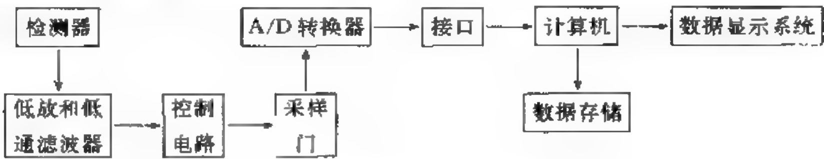



图 3-6 数据采集的必备硬件单元

通常 A/D 转换器在计算机内，它远离质谱仪，故经过放大-滤波的信号要经过一段传递过程输向计算机。采用屏蔽电缆可增加信号的抗干扰能力。但远距离模拟信号的传输总是会带来传输方面的干扰。解决这一问题的常用方法是将 A/D 转换器装在质谱仪一边，将数字化后的信号送往计算机，数字信号具有高的抗干扰能力。

用于收集数据的计算机类型取决于它在数据收集及后续过程中充当的是什么角色。计算机通常有三种类型：大型机、小型机和微机。作为选择标准，有三点值得注意：①大型机通常不用于直接的数据采集；② 小型机常用于既需大量数据又涉及多台装置的同时控制的情形；③ 微型机常用于需不中断处理的场合。

1. 数据转换

在计算机控制下，A/D 转换器执行在精确时间间隔内将输入的模拟信号转换成数字信号（如图 3-7）。计算机收到的信号是由数字值组成的。

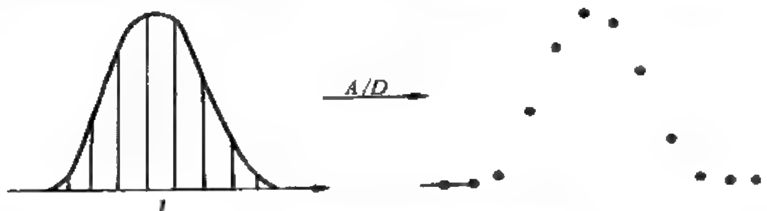



图 3-7 模拟信号到数字信号的转换

由于 A/D 转换有一定的转换时间 $\Delta t$，因此，所得数字值有一定的不确定性，即它是在 $t_0$

$-t_0+\Delta t$ 时间间隔内的值，而不是在 $t_0$ 时刻的值。这里的 $t_0$ 是开始转换的时间，也是指定给数字值的时间（见图 3-8）。在理想情况下，在转换时间内，模拟信号的变化应小于 A/D 转换器的转换精度。

为了保证来自输入信号的信息没有丢失，应用采样定理做判据。最小的采样速率应能使所有未知的信号都被采集进来。

还需要提及一些计算问题。在质谱信号收集时，可能获得大量的数据，因此用各种硬件或软件技术压缩数据以节省存贮空间是有必要的。在大多数情况下，检测器的输出会产生一定的基线信号，这些基线数据没有必要存储。同样，样点数常取决于被记录信号的形状，一个尖峰需的采样点比一个缓慢变化的宽峰要大得多。

当设计一个数据采样系统时，需考虑：

① 实验或监测时间的长短；
② 采样速度；
③ 所涉及仪器的类型；
④ 采样方式；
⑤ 处理所采集数据的方式；
⑥ 系统的可靠性、适用性；
⑦ 所设定的观察模式；
⑧ 系统是否用于控制目的；
⑨ 经济方面是否符合要求。

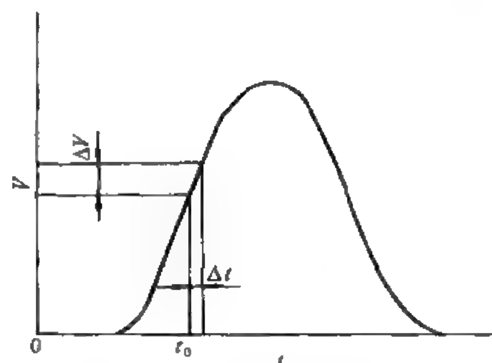


图 3-8　转换时间造成的数字值的不确定性

2. 接口逻辑和控制功能

在采集数据期间计算机的功能是很重要的部分，这些功能包括数据通道的启动，信号采集，以正确的时间序列传递数据，记下在一次扫描过程中所采的样点数及在采样结束时做上相应的标识，监视和控制质谱仪的扫描，记下隐含的条件等。

控制时间的时钟用的是石英振荡器，它是很准的频率发生器，A/D 转换器的采样率可由手控也可由软件控制。一般每一次时钟脉冲便使计数器加 1，当计算值达到预定的采样时间间隔后，计数器清零，采样器动作一次，而记录采样数的计数器则加 1。

计算机读数据则是通过中断方式进行的。通过中断方式，在 CPU 中运行的程序被中断，各存储器的内容被推入堆栈，CPU 转向执行读数据程序，读完数据后，计算机回到原来执行的程序上。中断信号可以是来自离子流，时钟计数器，A/D 转换器及来自质谱仪的扫描状态信号，每种中断方式都有各自的优先权。

3. 数字阈值和峰识别

很多数据采集系统，特别是在高分辨质谱仪中，都设有一比较器，该比较器将 A/D 转换器采集的数字值同一设定的值相比较，当信号值大于此设定值时，信号被送往计算机。比较器的主要功能是防止基线信号的传递以减少计算机处理的信号量。这一功能在高分辨质谱状态下特别重要，如当质谱仪的分辨率为 10000 时，有效数字（峰点数）可能仅占扫描时间的 1%。通常阈值取 1。

峰识别的主要功能是排除噪音峰和单离子峰。区别离子峰同尖噪音峰之间的差异一般要求规定构成一个峰的数字样点总数。如果一个峰是离子峰，则：① 在峰的开始处往后，存在一连续的超过某一阈值的采样点数；② 低于一设定值的连续采样点超过一最小值时表示峰

结束。

用上述的峰识别方法可能会引起一些小离子峰被不正确地排除，如图 3-9 所示，如果要求连续样点数大于 4 的话，图中的峰将被删除。

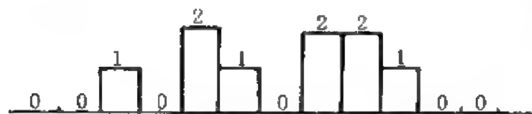


图 3-9 A/D 转换器采集的一些数字样点
(0 表示低于阈值的样点)

也许改进这一情形的最好办法是在数字阈值之前采用平滑技术。平滑技术主要用来减少那些比离子峰尖锐但不如离子峰强的噪音峰，以改善信噪比 $S/N$。这种方法比较费时，但很适合于实验数据的处理。用平滑技术可在一定的范围内除去那些由于统计涨落引起的噪音峰，且可用阈值方法鉴别一些峰。Hiter 和 Biemann 用的平滑方法是：一旦采到 5 个样点，使用式 3-1 来处理。

$$Y_i^* = \frac{1}{16}\sum_{r=-2}^{r=2} C_r Y_{i+r}, \ [C_{\pm 2}=1, \ C_{\pm 1}=4, \ C_0=6] \quad (3\text{-}1)$$

式中，$Y_i$ 和 $Y_i^*$ 分别为原始样点和平滑处理后的样点值。

这种方法用一个样点左右邻近的两个样点值来平滑。最常用的平滑范围不得超过半峰宽，以便尽可能保持原来的数据结构。

4. 峰位置和峰强的计算

在峰识别的基础上便可进行峰位置和峰强的计算。最常用的两种方法是峰质心法和最大峰强法。

峰质心法如图 3-10 所示，一般是用一个峰的一系列样点值去计算精确的峰位置或精确的时间。对于一个光滑的、对称的峰，最大峰强方法恰好同峰质心法一致。

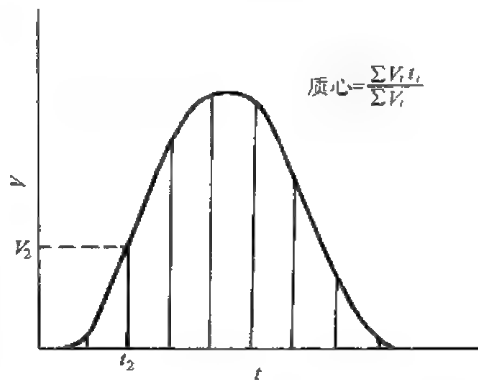


图 3-10 用峰质心法计算峰位置

最大峰强方法的缺点是：① 在弱信号的情况下，由于离子数的统计涨落引起峰形偏离规则状态时（如图 3-11 所示），最大峰强方法比峰质心法所得的结果精度来得差；② 即使在离子数统计涨落是正常的情况下，而且最大峰强方法是测定峰位置的一种最好方法时，有限的采样率意味着最大采样点的时间可能不正好是在实际的最大峰处，而可能是在最大采样点同另一邻近点之间的某一时间处。用峰质心法可减少由于有限采样率所引起的这一误差。

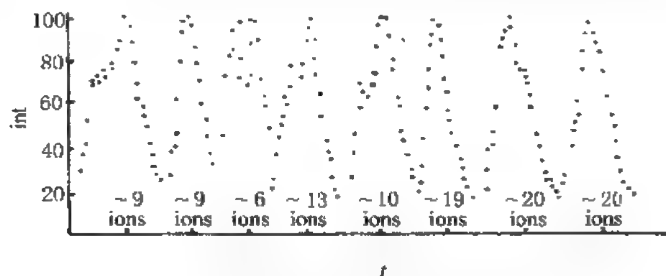


图 3-11 以数学形式输出的典型的低峰峰形

最大峰强方法在计算上远比峰质心法简单，因此是最常用的方法，特别是在 GC-MS 联用仪上。质心法通常比最大峰强法精确，在许多有特殊要求的情形中它能提供可靠的质量数，如

确定高质量处弱峰的峰位置等。

峰强度一般以峰的面积或峰的最大峰高来表示。峰的面积和峰的高度都是直观测量。当峰在时间上的峰宽相同时，用峰面积表示峰强和用峰高度表示峰强所得的结果大致相同。将两种计算峰强的方法作一比较，则通常用峰面积表示峰强误差较小，但是计算比较复杂。

5. 数据转换

数据转换主要指建立一个校正方法，将峰位置（时间、电压等）转换成相应所表征的质量数。通常这一校正方法是由已知的全氟煤油或其他一些校正化合物的标准数据来建立的。计算机根据已知的标准数据建立校正曲线。

通常，计算机是通过识别一些重要的标准谱峰来构造质量-时间（电压等）校正曲线的。从这些标准谱峰拟合成部分曲线，并外推或内插至全质量范围，最终构成所需的校正曲线。由于扫描的方式不同，所以相应的扫描函数也不同。

对于三种类型的质谱仪（四极滤质器，飞行时间质谱仪和扇形磁场质谱仪），除少数特殊的应用外，一般选择“自然”扫描函数，它们分别为

四极滤质器：线性扫描

$$m=m_0+k_1t \tag{3-2}$$

飞行时间质谱仪：双曲线扫描

$$m=m_0+k_2t^2 \tag{3-3}$$

扇形磁场质谱仪：指数扫描

从高到低质量 $$m=m_0e^{-k_3t} \tag{3-4}$$

从低到高质量 $$m=m_0e^{k_3t} \tag{3-5}$$

当使用全氟煤油标准谱时，计算机首先识别 $m/z$28（$N_2^{+\cdot}$）、32（$O_2^{-\cdot}$）和 69（$CF_3^+$）峰，然后识别其他峰，如 $m/z$81（$C_2F_3^+$）、100（$C_2F_4^{+\cdot}$）、119（$C_2F_5^+$）等。当超过某一数目的连续标准谱峰没被正确地预测出，则校正过程结束。人们一般选择最好的几个扫描函数形式（即可以校正到最多的峰质量而出现的预测错误最少）。校正的上限随仪器的不同而不同，而且当仪器受污染时它也会下降。

进行样品谱的采集时，用同样的扫描参数是十分重要的。校正曲线通常保留几小时或几天，这同仪器的性能有关，一般是一天检查 1～2 次校正曲线。在有些现代质谱仪中，通过计算机控制的联动扫描，可以得到非常可靠的校正曲线。

6. 输出形式

经过处理后的质谱数据，可以如下几种常见的形式从计算机输出：

① 画出总离子流色谱图（在 GC-MS 联用时，最常使用）；

② 打印或显示归一化的棒状质谱图；

③ 打印或显示部分或完整的数字形式的质谱数据；

④ 在示波器上显示归一化质谱；

⑤ 画出质量色谱图（常用于 GC-MS 联用）；

⑥ 扣除任一次扫描后的差减谱输出；

⑦ 将谱数据以峰质量及相应峰强的关系储存在磁盘上；

⑧ 用所选倍数因子把所需的部分谱图放大。

## 第四节　计算机辅助质谱解析

GC-MS 联用仪的出现要求加快处理谱图的速度。要做到这一点，计算机是必不可少的。在

过去的 20 年里，各种谱图解释、检索方法纷纷出现，一般可将它们划分为以下三种主要方法：

① 理论方法　根据断裂规则预测化合物结构。

② 统计方法　即模式识别方法，通过统计分析确定未知物的定性特征。

③ 比较方法　即检索方法，它将一未知谱同由已知谱图构成的数据库相互作用以寻找最好的匹配结果。

本节将重点介绍检索方法，因为它是目前最成熟、最常用的方法。同时简要介绍其他两种方法。

## 一、理 论 方 法

理论方法的大多数程序是针对低分辨质谱的，它已应用到饱和碳氢化合物、饱和脂肪醚、饱和脂肪胺、芳香族化合物、酮、醛、链烯、醇、环烷、烷基苯、烷基吡啶、链状饱和脂肪酸酯等化合物质谱数据的解释上。

在这一方法中，顺序选择下列各类化合物的谱特征：分子离子、主要碎片离子及中性丢失。但由于杂质的存在，或化合物的性质，有时会使得分子离子的确定成为不可能。

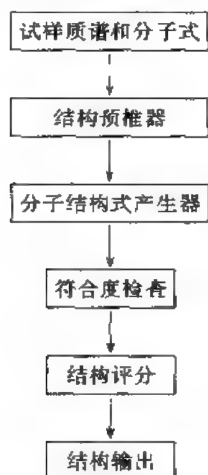



图 3-12　DENDRAL 程序的基本逻辑

大多数理论方法需要分子式方面的信息。如启发程序 DENDRAL 可以算出所有匹配谱的异构体。“启发式”指的是一些规则，用它们可指导搜索以获得唯一正确的解。

DENDRAL 程序包含结构预推器，结构产生，质谱预测，符合度检查和评分功能 5 个子程序（图 3-12)。结构预推程序依据质谱理论来确定未知化合物的化学结构类型，结构式产生器依据输入的分子式产生该类化合物的全部分子结构式，质谱预测器对每一产生的结构提供一预测质谱，把分析试样的实验质谱同各预测质谱比较，并计算相似度以评价各化合物结构的符合度，最后依次输出一组最优结构供分析者选择录用。DENDRAL 程序要求计算机有很大的容量，远大于目前微机的容量。DENDRAL 程序除了用质谱方面的启发规则外，还应用其他启发规则，如 IR，$^{1}$H-NMR 或其他物化数据，以改善解析效率。

Mclafferty 等人提出一个基于检查的理论方法——STIRS，它从表 3-2 的各谱特征中算出各种匹配指数。程序对每一匹配因子按 MF 值的大小顺序输出 10 个最好匹配化合物的名称、WLN（Wiswesser 线性编码）、顺序号、分子量、分子式和质谱的最低质量（用以指示标准谱图数据的完整性)。STIRS 认为未知化合物可能是所有这些输出化合物之一或未知物具有这些化合物中多数化合物所具有的那些结构特征。图 3-12 为 DENDRAL 程序的基本逻辑。

**表 3-2　STIRS 所用的 9 类谱图数据和 11 项匹配因子**

| 谱图数据类别 | 说　　明 | 匹配因子 |
|---|---|---|
| 1. 离子系列 | $m/z$15，27，29，30，31 和 33～99 离子用来计算 14-离子系列质谱 | MF1 |
| 2. 低质量特征离子 | $\leqslant m/z$89 的最强偶质量和奇质量离子各 3 个 | MF2 |
| 3. 中质量特征离子 | $m/z$90～149（$M<150$ 时到 $M-1$）范围的 5 个最强峰 | MF3 |
| 4. 高质量特征离子 | $m/z$150～（$M-1$）范围的 5 个最强峰 | MF4 |

续表

| 谱图数据类别 | 说　明 | 匹配因子 |
| --- | --- | --- |
| 5. 小质量一次中性丢失 | 6个小质量中性丢失对应于失去 O（即 $M^+$）1，2，15～64 和 80 生成的最丰富离子 | MF5 |
| 6. 大质量一次中性丢失 | 从 $M-65$ 起，每 15 个 u 取一个最强峰对应的中性丢失。质量下限是（$M-64$～90）或 $m/z$（视谁先到而定） | |
| 7. 最丰富的奇质量丢失生成离子的二次中性丢失 | 选择（$M-$odd①）离子的 6 个最丰富二次丢失。方法同 5 | MF7 |
| 8. 最丰富的偶质量丢失生成离子的二次中性丢失 | 选择（$M-$even②）离子的 4 个最丰富二次中性丢失 | MF8 |
| | 未知谱图的第 8 类数据与参考谱图的第 5 类数据比较 | MF9 |
| 9. 指纹离子 | $m/z$90～$M$ 范围内每 14 个质量单位区间内取 1 个最强的奇质量离子和 1 个最强的偶质量离子 | MF10 |
| 总匹配因子 | （MF1＋MF2＋2MF3＋2MF4＋4MF5＋2MF6）/12 | MF11 |

① odd—奇电子离子。

② even—偶电子离子。

理论方法存在着同化学家自身一样的限制，因为从低分辨质谱是不能够确定一个化合物的结构的，除非一些特殊情况。

## 二、模式识别方法

在质谱中模式识别方法主要依据如下概念：将一张质谱图认作是在 $p$ 维空间的一个点，可用一矢量来表示，即 $x$。如，有一化合物的集合，它们的谱图都是用三个主要碎片离子来表征，这样人们便可在三维空间中用一个点来表征一个化合物。由于离子强度的差别，即使不同化合物有相同的碎片离子，也可在三维空间将它们分开。

模式识别方法是一种基于统计分析的方法，它可使人们研究数据的分类。在质谱中常见的模式识别方法如下：

（1）KNN 方法（$k$ 个最近邻居）　在 KNN 中，化合物的质谱可用一个 $n$ 维空间矢量来表示，$in$ 是质谱中 $m/z=n$ 的离子强度，于是每一个化合物的质谱可被表示为 $n$ 维空间的一个点：

$$\boldsymbol{I}_n=(i_1,\ i_2,\ \cdots,\ i_n)$$

$n$ 维空间各点之间的距离一般用 Euclidean 距离或绝对距离来表示。Euclidean 距离表示为

$$D_E=\left[\sum_{k=1}^{n}(i_{uk}-i_{tk})^2\right]^{1/2} \tag{3-6}$$

绝对距离表示为

$$D_A=\sum_{k=1}^{n}\left|i_{uk}-i_{tk}\right| \tag{3-7}$$

式中，$i_{uk}$和 $i_{tk}$分别表未知和标准谱中 $m/z=k$ 的离子强度。KNN 方法允许人们根据数据集中最近邻的 $k$ 个谱的类别来区别一未知谱。

（2）平均谱法　从未知谱同一平均谱的最小距离进行分类，还可将多维空间图的分布情况设法绘制在两维平面上以便直观处理。每一类化合物被表征成一个样本点 $P$，使该类化合物都分布在其周围，未知谱和样本点 $P$ 之间的欧几里德距离（Euclidean 距离）可用不同方法得

到。这一方法的主要缺点是，在多研究体系中，数据很难分类。

(3) 学习机方法 一张谱图可表征为一个矢量 $x=(x_1, x_2, \cdots, x_d)$，$x_i$ $(i=1, \cdots d)$ 值是适当处理过的峰强度值，外加一矢量元，它的值是1。这样便可建立一决策面，通过决策面可将不同类的化合物分开。决策面是一超平面，它的法矢量 $w=(w_1, w_2, \cdots, w_{d+1})$ 是同决策面垂直的，这一矢量称之为加权矢量。区别函数 $g(x)=w\cdot x$ 是两矢量的点积，它使人们可用决策面来区别任一 $d$ 维空间的模式点，它的表示如下：

$$\begin{aligned} g(x) &= w_1x_1+w_2x_2+\cdots+w_dx_d+w_{d-1} \\ &= |w|\cdot|x|\cos\theta \end{aligned} \tag{3-8}$$

这里 $\theta$ 指的是两矢量的夹角。

对那些 $\theta\leqslant 90°$ 的模矢量，$g(x)>0$，反之 $g(x)<0$。这里训练学习指的是通过一已知矢量集(训练集)去寻找其决策面的过程。下面几个因素会影响学习机的成功：

- 数据的特征；
- 被分辨项的选择；
- 训练集的选择。

学习机方法的缺点是，要用大量具有代表性的训练集，要有足够的数据特征以便对一化合物进行合理的表示，另外它还很费时。当数据为不可分时，学习机方法不如 KNN 方法所得的结果好。

## 三、谱图检索

试图用计算机技术鉴别低分辨质谱的尝试最早是由 Abrahams 和 Stenhager 提出的。1960年以后，人们开始大量地研究这一方面的问题。考虑到理论方法遇到的困难和统计方法的缺点，许多研究者认识到将未知谱同已知谱进行比较似乎是最为成功的鉴别化合物的方法。显然，这一方法有两个优点：它仅用低分辨质谱去鉴别一个完全未知的化合物；以及它是一简单的方法，不需要质谱方面的理论知识。但比较方法也有一些缺点，例如需要一个大的数据库。而理论方法则需要有一个好的质谱断裂知识规则集。

当数据库中不存在某一化合物时，只能靠建造一更大型的数据库的方法利用类似性来解决：

相似化合物⟷相似谱图

根据类似的谱图来测定未知结构的某些属性是可能的。如同其他方法一样，此时不能完全解决鉴别问题。

1. 质谱数据库的构造

当人们希望构造一个数据库时，必须解决以下问题：

① 数据的获取和质量评价；

② 数据库的规模；

③ 检索算法。

一个好的数据库应当有：充裕而正确的数据；适用各种应用的变换方式；有随时修正补充的能力。

数据库的质量和数量直接影响检索结果，也间接影响智能解释程序的结果。目前美国 NBS 的质谱数据库有 42，231 张质谱图，美国 Cornell 大学的 PBM 程序大约应用 80000 张标准质谱图。

Mclafferty 等人发展了一个评价质谱数据质量的计算机程序，他们提出的 7 个质量因子分别为：① $QF_1$—质谱的来源；② $QF_2$—电离条件；③ $QF_3$—高于分子量的杂质；④ $QF_4$—不合理的中性丢失；⑤ $QF_5$—同位素丰度的精度；⑥ $QF_6$—峰的数目；⑦ $QF_7$—最低的 $m/z$ 值。谱图数据的质量为这 7 个质量因子的连乘积：

$$Q=\prod_{n=1}^{7} QF_n \tag{3-9}$$

若 $Q<0.5$ 就认为谱图的质量有问题，不适合作参考谱图。较低的 $QF_n$ 部分，表明此部分数据需要修改，若无法修改，则需重测谱图。

Domokos 等研究表明，许多质谱数据库存着严重的质量问题，上述的计算机程序不能真正解决“标准数据”的质量问题（见表 3-3～表 3-6）。

**表 3-3 在分子峰及其同位素峰之上仍有强度超过 1%、5%和 30%的质谱图数目**

| 数据库 | 总谱图数 | 质谱图数 | | |
|---|---|---|---|---|
| | | 1% | 5% | 30% |
| SISCOM | 约 6000 | 232 (4%) | 33 (0.6%) | 1 (0%) |
| EPA/NIH | 38800 | 6272 (16%) | 1636 (4%) | 339 (0.9%) |
| CORNELL | 约 41400 | 6886 (17%) | 1673 (4%) | 272 (0.6%) |

**表 3-4 基峰之后无同位素峰的谱图数目**

| 数据库 | SISCOM | EPA/NIH | CORNELL |
|---|---|---|---|
| 谱图数 | 8 (0.1%) | 4095 (10.6%) | 3868 (9.3%) |

**表 3-5 离子强度数据不真实的谱图数目**

| 数据库 | SISCOM | EPA/NIH | CORNELL |
|---|---|---|---|
| 谱图数 | 0 (0%) | 1473 (3.9%) | 1481 (3.6%) |

表 3-7 列出英国质谱数据中心（MSDC）数据集中 1～3750 号质谱的质量分布。

**表 3-6 质谱的最低 $m/z$ 值分布**

| 数据库 | 最低 $m/z$ 值大于以下各值的谱图百分数/% | | |
|---|---|---|---|
| | 29 | 40 | 50 |
| SISCOM | 1 | 0.2 | 0 |
| EPA/NIH | 53 | 33 | 13 |
| CORNELL | 54 | 31 | 13 |

**表 3-7 MSDC 数据集的质量分布**

| 谱图质量 | 张数 | 所占比例/% |
|---|---|---|
| 正确 | 3510 | 93.6 |
| 数据不完整 | 162 | 4.3 |
| 错误 | 78 | 2.1 |

2. 谱图压缩

为了减轻计算机存储容量的压力以及加快谱图检索速度，质谱数据库中一般不贮存化合物的全谱（即一张谱的所有峰），所以必须进行谱图压缩。常见的压缩谱图方法有二元编码法。在 $m$ 个质量数区域内选 $n$ 个最强峰，在全谱范围内选 $N$ 个最强峰、STIRS 法、PBM 法等[1～8]。

在实际应用中应区别谱图的来源：

(1) 实验测得的谱图　在一定质量范围内的所有峰都被记录下来，在 $m/z$28 及 32 处的峰常常忽略（避免空气引起的干扰）。

(2) 文献中的谱图　大多数情况下，这种谱图只包括作者归属过的离子碎片，通常是按峰强从大到小排列。

(3) 计算机中存贮的格式化谱图　它是依据某一压缩谱图的方法将谱图存入计算机的，这种压缩谱图的方法会造成或多或少的谱学信息丢失。

(4) 用于未知物定性的某一部分格式化谱图　它只同所需定性的未知物有关。

3. 谱图检索的各种算法

谱图检索方法是目前有机质谱解释中最广泛采用的一种计算机方法。现代的商品化质谱仪都随机带有质谱检索系统。在质谱检索中最为重要的是选择在检索过程中的检索策略和决策判据。

检索策略分为正检索和逆检索两种。正检索以未知谱图为基点与参考谱比较，该方法回答的问题是"该未知谱图表示哪个化合物?"。对于正检索系统，未知谱必须与参考谱以同样的方法进行压缩，然后才能与参考谱图比较。在逆检索系统中，无需对未知谱进行压缩，比较是以参考谱为基点进行的，它试图回答的问题是"未知谱是否包括化合物 K?"，比较过程是从未知谱中找出和参考谱相匹配的那部分谱图数据，然后再进行详细的比较计算。因而，该方法只承认未知谱中和参考谱相匹配峰的正确性，在很大程度上排除了杂质峰的干扰，对于混合谱也可给出正确的鉴定结果。由于未知谱图无需压缩，使得逆检索系统的比较算法较为灵活、多变，必要时可用不同压缩方法组建同一数据库，从而改善系统的性能。正检索系统承认未知谱中所有峰的正确性，并在此基础上对未知谱进行压缩处理。因而，正检索系统得出的结果，容易受到杂质峰的干扰，不能用于混合物谱图的鉴定，在压缩谱图前必须扣除本底。此外，由于必须压缩未知谱，正检索系统在组建和比较算法上都受到一定的限制，不如逆检索系统灵活。逆检索是由 F. P. Abramson 在 1975 年最先提出的。在他以前的检索系统所采用的都是正检索。在组建检索系统时，两种检索策略的选择，要受到系统所采用的压缩方法的限制。如果采用人工选取特征峰方法组建谱图库的系统，只能采用逆检索；如果采用离子系列方法对谱图进行压缩则只能选用正检索方法。

决策判据决定了未知谱同标准谱之间的比较方式，同时也就决定了系统对参考谱图提供的信息的利用程度。通常一张质谱图数据等价于 $N$ 对数据的集合（峰、峰强），如果用峰强为 0 表示该峰不存在，则不同化合物的谱图在数据库表示上都是相同的。而且由于用同一单位表示峰强，因此决策判据可简化为各峰强间的简单比较。如果 $\boldsymbol{S}_1$ 为一未知谱的峰强集合，$\boldsymbol{S}_2$ 是一参考谱的峰强集合，则可将比较数据表示为函数 $F(\boldsymbol{S}_1,\boldsymbol{S}_2)$

如 $\boldsymbol{S}_1=\boldsymbol{S}_2$，则 $F(\boldsymbol{S}_1,\boldsymbol{S}_2)=0$

实际上，函数 $F$ 总是大于 0，$F$ 值越接近于 0，两谱也就越相似，通常是定义一阈值 $F_s$

如 $F\leqslant F_s$，则两化合物为相似化合物；

如 $F>F_s$，则两化合物为不相同化合物。

根据函数 $F$ 的形式和性质（对称性、连续性），函数 $F$ 可用于分类检索方法。一般情况下，如果 $F$ 的形式比较复杂，则可更有效地利用参考谱图提供的信息，提高系统的选择性、可靠性；反之简单的 $F$ 形式可以大大提高检索速度，但往往造成系统的结果的低可靠性。人们或者用经验或者用理论（如概率论等）来决定函数 $F$。

我们这里介绍几种主要的算法：

(1) 基于峰强的二进制表示的算法　在某一峰位置上是否有峰存在取决于阈值 $I_s$，

如 $I\geqslant I_s$，则 $I=1$（有峰存在）

如 $I<I_s$，则 $I=0$（无峰存在）

Grotch 用下列函数作为判据函数

$$F=\mu N+\sum_{i=1}^{M}\left[(XOR)_i-\mu\,(AND)_i\right] \tag{3-10}$$

式中，$\mu$ 是逻辑与（$AND$）的加权因子（Grotch 发现 $\mu=2$ 时效果最佳），$N$ 是未知谱中峰的数目，$M$ 是相比较的峰个数，($XOR$)、($AND$) 分别为逻辑或、逻辑与操作。

峰强二进制表示法易受峰强变化或化合物含有杂质的影响。

(2) 基于峰强排列的方法　Knock 等提出用参考谱中 $N$ 个最强峰同未知谱中 $N$ 个最强峰进行比较，由下式算出匹配因子

$$F=\frac{1}{N^2}\sum_{k=1}^{A}(N-|i-j|_k) \tag{3-11}$$

这里 $A$ 是不考虑顺序时两谱 $N$ 个最强峰中，质量数相同的峰个数，$i$ 和 $j$ 是同一质量峰在两谱 $N$ 个最强峰序列中的各自的顺序数。

(3) 基于峰强数据的方法　大多数峰强数据的算法是用绝对峰强差作为一匹配判据，但具体使用的计算函数 ($F$) 不尽相同[9~12]。例如，$F=\sum_{n=1}^{N}\left|I_r-I_u\right|_n$，$F=\sum_{n=1}^{N}\left|I_r^{1/2}-I_u^{1/2}\right|_n$，$F=\sum_{n=1}^{N}\left(I_r-I_u\right)_n^2\left(\sum_{n=1}^{N}I_n^2=1\right)$ 等等。式中 $I_u$ 和 $I_r$ 分别表示未知谱和已知谱中的峰强。

(4) PBM 方法　在 Mclafferty 等人提出的基于概率匹配的 PBM 方法中，所用的决策判据是，

$$F=1/2^K \tag{3-12}$$

当 $K>K_{max}$ 时，$F\to 0$，这里 $K=\sum K_i$。一个峰 $i$ 的 $K_i$ 值被解释为：随时从谱图库中选取出的，它们的谱数据可用于解释 $i$ 存在的平均化合物数是 $2^{K_i}$。

从随机选出的 $2^{K_i}$ 个化合物得到解释峰 $i$ 的可能性是 $1/2^{K_i}$，对于整个谱图则是 $1/2^K$。其中每个 $K_i$ 值都是四项因子组成的，这四项因子可从参考谱库中用统计和经验的方法算出。

$$K_i=(U_i-A_i+W_i-D) \tag{3-13}$$

这里，$U_i$ 是峰 $i$ 的唯一性因子；$A_i$ 是根据峰强对 $U_i$ 的修正因子；$D$ 是稀释因子；$W_i$ 是偏差限度因子。$W_i$ 和 $D$ 同 $I_u/I_r$ ($I_u$——未知峰峰强度；$I_r$——已知峰峰强度) 的比值有关；如果 $I_u/I_r$ 落在偏差限度以外，则 $K_i=0$。

PBM 的基本出发点是假设一张谱中的各峰是相互独立的，某一特征峰在谱库中出现的频率越低，相应峰的特征意义就越强。

## 参 考 文 献


1 Grotch, S L. Anal Chem, 1970; 42: 1214
2 Hertz H S. et al. Anal Chem. 1971; 43: 681
3 Kain-Sze Kwok et al. J Amer Chem Soc, 1973; 95: 4185
4 Sweeley C C. et al. J Chromatog, 1974; 99: 507
5 Abramson Fred P. Anal Chem, 1975; 47: 45
6 Geoff Dromey R. Anal Chem, 1976; 48: 1464
7 Damen H. et al. Anal Chem Acta, 1978; 103: 289
8 Rasmussen G T. et al. J Chem Inf Comput Sci, 1979; 19: 98
9 Geoff Dromey R. Anal Chem, 1979; 51: 229
10 Crawford L R. et al. Anal Chem, 1968; 40: 1464
11 Crawford L R. et al. Anal Chem, 1968; 40: 1469
12 Grotch S L. Anal Chem, 1973; 45: 2


## 主要参考文献


1 季欧. 质谱分析法. 上册. 北京：原子能出版社, 1978
2 季欧, 李玉桂. 质谱分析法. 下册. 北京：原子能出版社, 1988

3 刘炳璟．质谱学方法与同位素分析．北京：科学出版社，1983

4 周华编著．质谱学及其在无机分析中的应用．北京：科学出版社，1986

5 从浦珠编著．质谱学在天然有机化学中的应用．北京：科学出版社，1987

6 McFadden W H 著．周自衡等译．气相色谱-质谱联用技术．北京：科学出版社，1983

7 Adams F．Gijbels R，Grieken R V 主编．祝大昌译．无机质谱法．上海：复旦大学出版社，1993

8 Beynon J H．Mass Spectrometry and Its Applications to Organic Chemistry．Amsterdam：Elsevier Publishing Co．，1960

9 Biemann K．Mass Spectrometry：Organic Chemistry Applications．New York：McGraw-Hill，1962

10 Michell V B．Fourier Transform Mass Spectrometry．Washington．DC：ACS Symposium，1987

11 White F A，Wood G M．Mass Spectrometry Application in Science and Engineering．New York：John Wiley & Sons，1986

12 Niessen W M A，Greef J V d．Liquid Chromatography-Mass Spectrometry．New York：Marcel Dekker，Inc．，1992

13 王欲知编著．真空技术．成都：四川人民出版社，1980

14 亚开耳著．清华大学无线电系译·真空的获得和测量．北京：国防工业出版社，1958

15 Chapman J R．Computer in Mass Spectrometry．London：Academic Press，1978

16 Stephen R H．Compater-Supported Spectroscopic Database．New York：Ellis Horwood Ltd．，1986

17 张如洲．微型计算机数据采集与处理．北京：北京工业学院出版社，1987

18 张福炎．微型计算机 IBM-PC 的原理与应用．南京：南京大学出版社，1984

19 Busch K L．Techniques and Applications of Tandem Mass Spectrometry．Mew York：VCH Publishers，1988

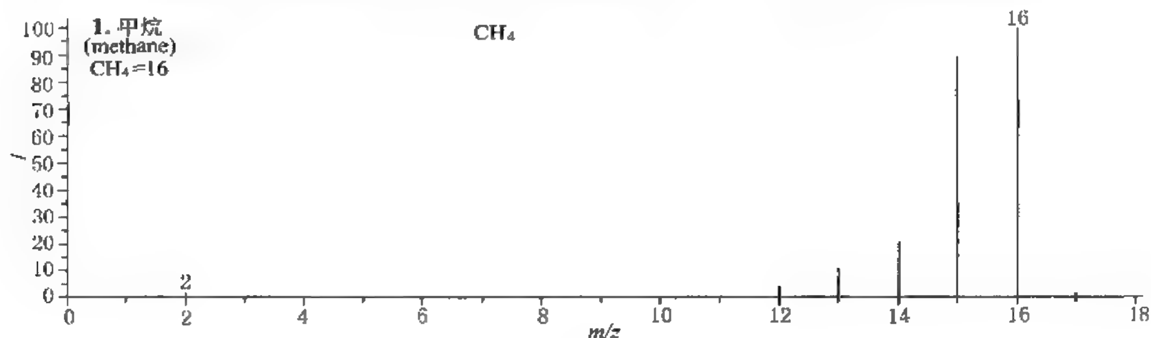
# 第二篇　一般有机化合物的质谱

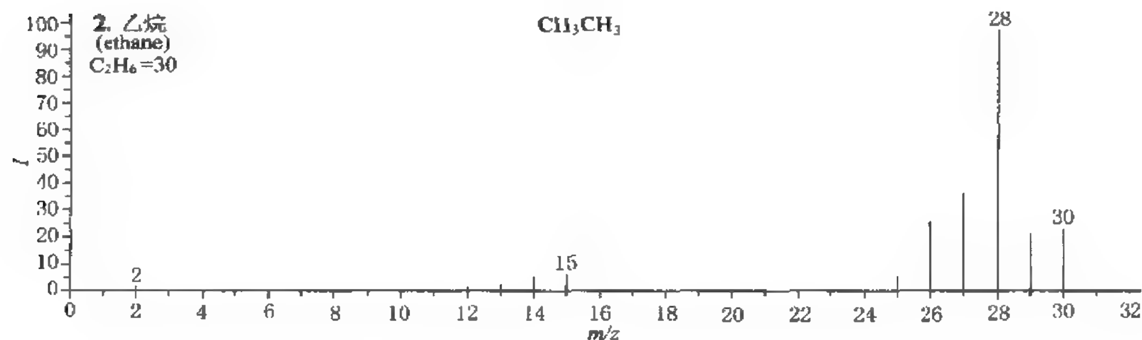
## 第四章　烃类和卤代烃类

### 第一节　烃　　类

#### 一、正构脂肪烃类

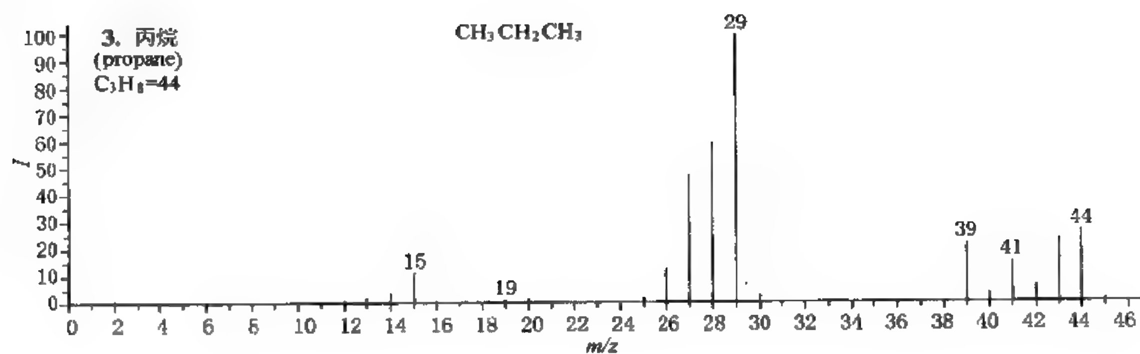
甲烷（1）[1] 的分子离子 $m/z$ 16 是基峰，主要裂解是失去氢原子生成甲基离子 $m/z$ 15。乙烷（2）的裂解也是失去氢，但生成的乙烯离子 $m/z$ 28 是基峰。丙烷（3）的基峰是乙基离子 $m/z$ 29，为 $M-CH_3$ 的产物。丁烷（4）的基峰 $m/z$ 43 也是 $M-CH_3$ 的产物。戊烷（5）的基峰也是 $m/z$ 43（$M-C_2H_5$），而己烷（6）的基峰是 $m/z$ 57（$M-C_2H_5$）。离子 $m/z$ 43 和 57 变强，说明含 3 或 4 个碳原子的离子最为稳定，这在更大的正构烷烃中，例如自癸烷（9）开始、以上的烷烃中最为明显。正构烷烃的另一质谱特征是每相差 14 个原子质量单位（简作 u，下同）有一个较强峰，而整体地貌[2] 具有正态曲线形的离子分布，分子量越大越明显。

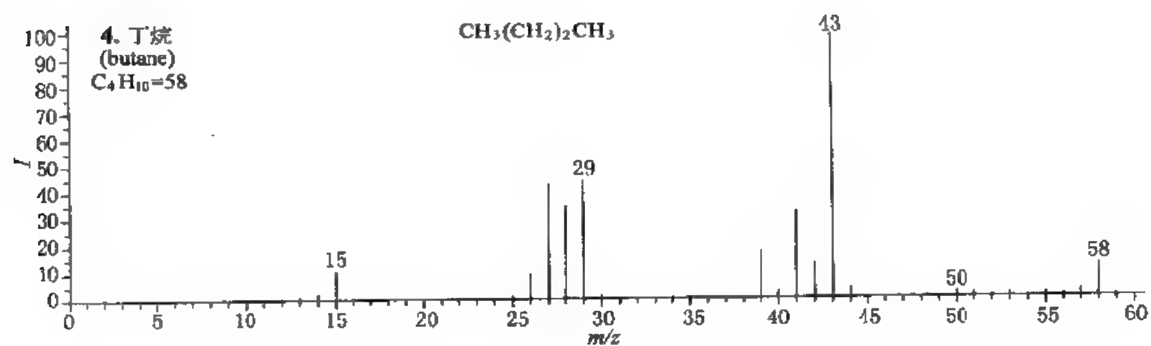


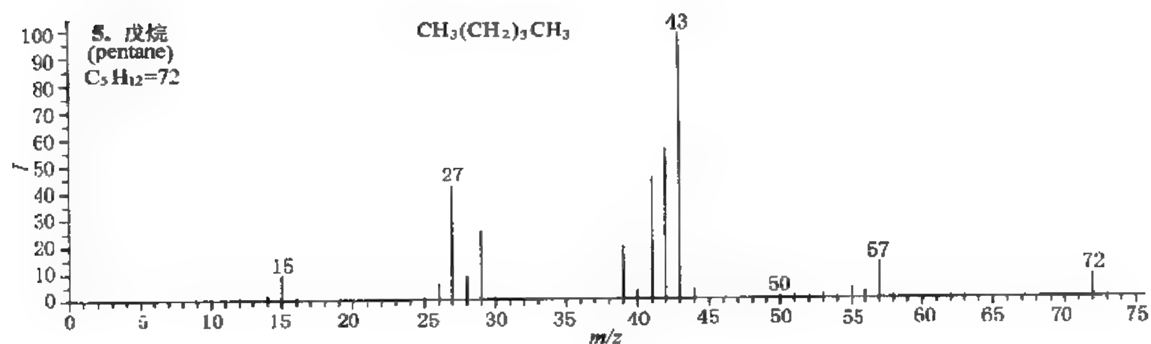



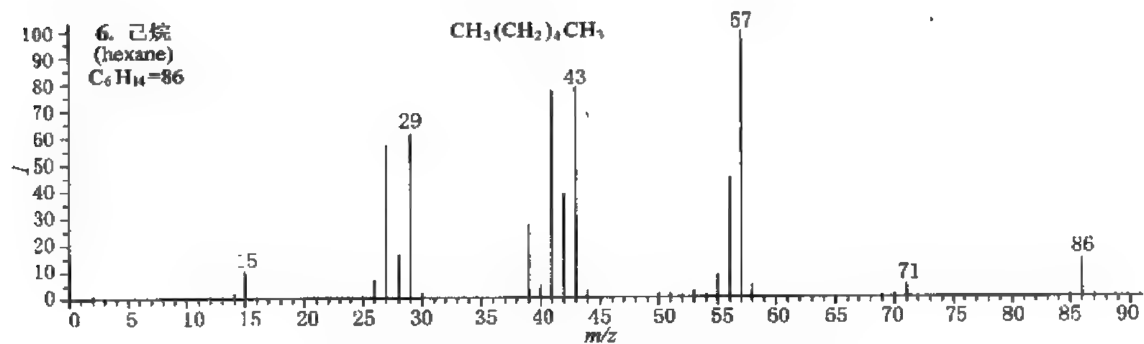

---

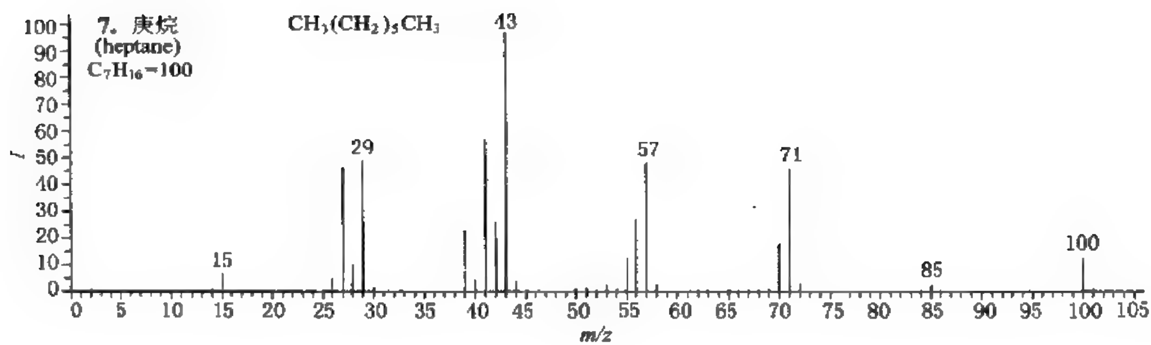
[1] 括号内的数值是谱图部分化合物的编号。
[2] 所谓"地貌"是指大致的质谱图形。


3. 丙烷
(propane)
$C_3H_8$=44
$CH_3CH_2CH_3$
I
m/z

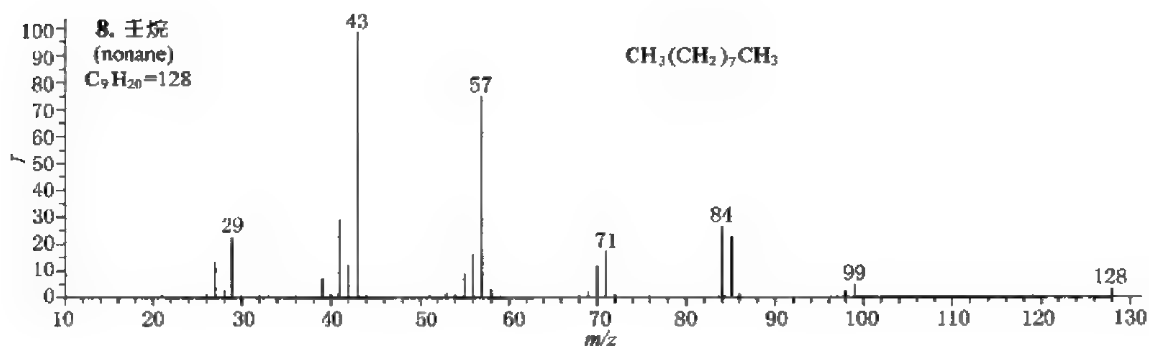

4. 丁烷
(butane)
$C_4H_{10}$=58
$CH_3(CH_2)_2CH_3$
I
m/z


5. 戊烷
(pentane)
$C_5H_{12}$=72
$CH_3(CH_2)_3CH_3$
I
m/z

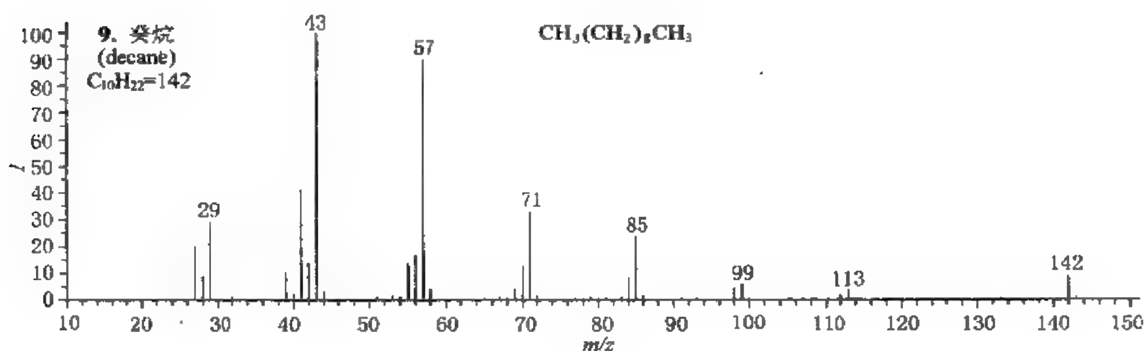

6. 己烷
(hexane)
$C_6H_{14}$=86
$CH_3(CH_2)_4CH_3$
I
m/z



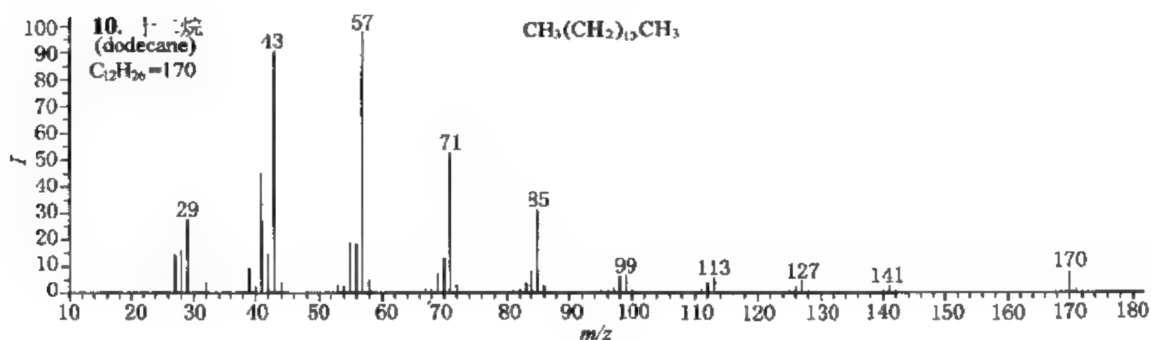
7. 庚烷
(heptane)
$C_7H_{16}$=100
$CH_3(CH_2)_5CH_3$
I
m/z

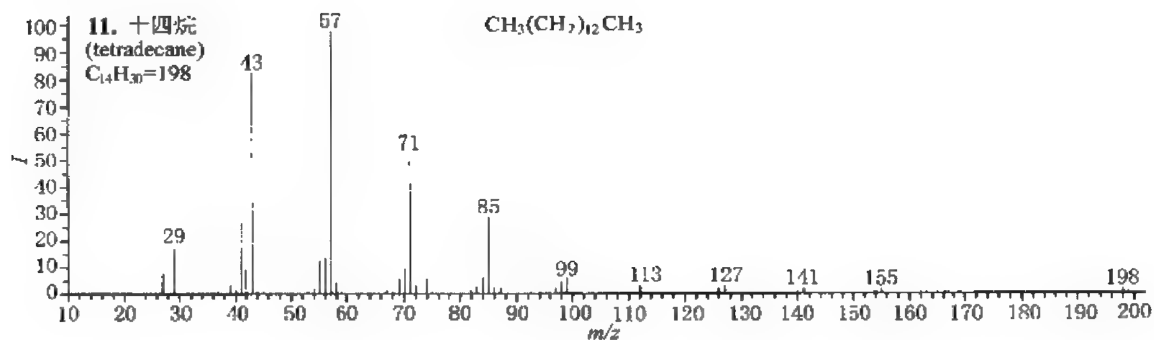
8. 壬烷
(nonane)
$C_9H_{20}$=128
$CH_3(CH_2)_7CH_3$
I
m/z

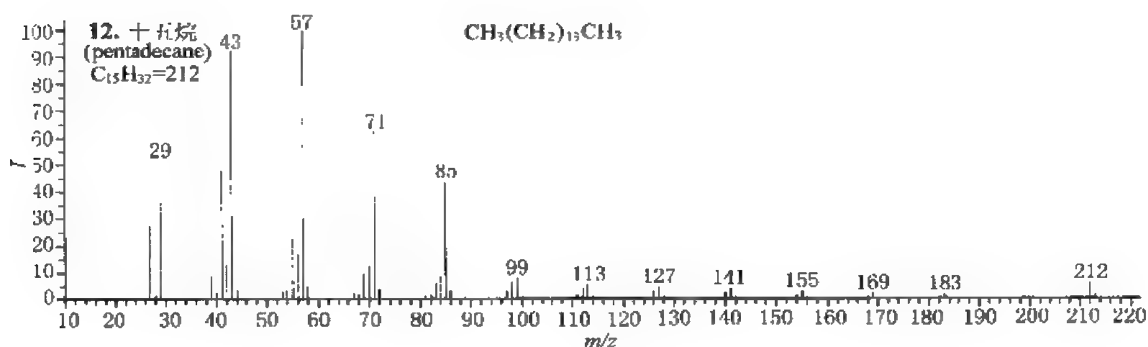
9. 癸烷
(decane)
$C_{10}H_{22}$=142
$CH_3(CH_2)_8CH_3$
I
m/z

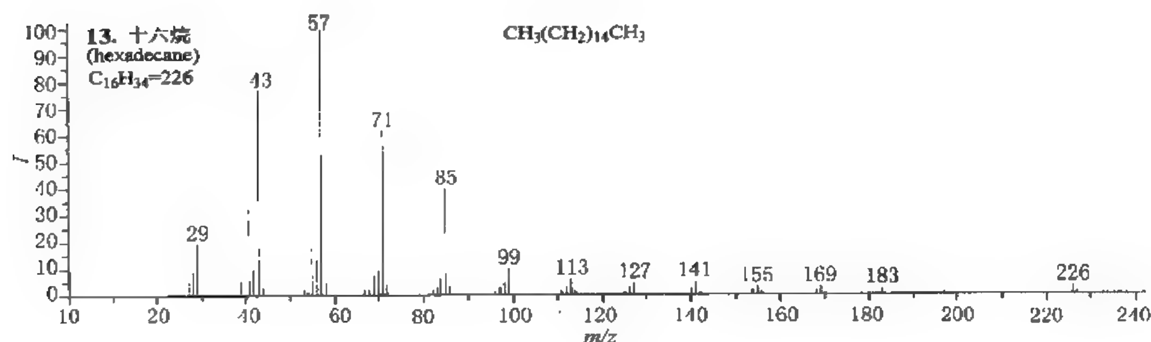
10.
(dodecane)
$C_{12}H_{26}$=170
$CH_3(CH_2)_{10}CH_3$
I
m/z



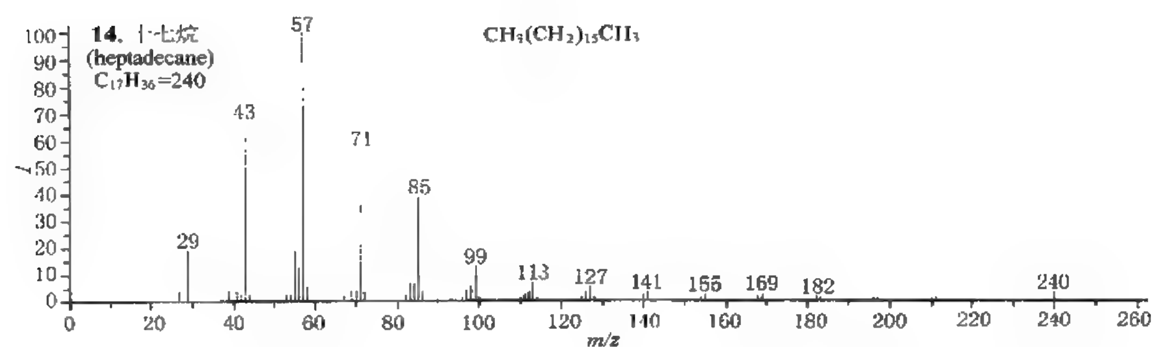
11. 十四烷
(tetradecane)
$C_{14}H_{30}$=198
$CH_3(CH_2)_{12}CH_3$
I
m/z

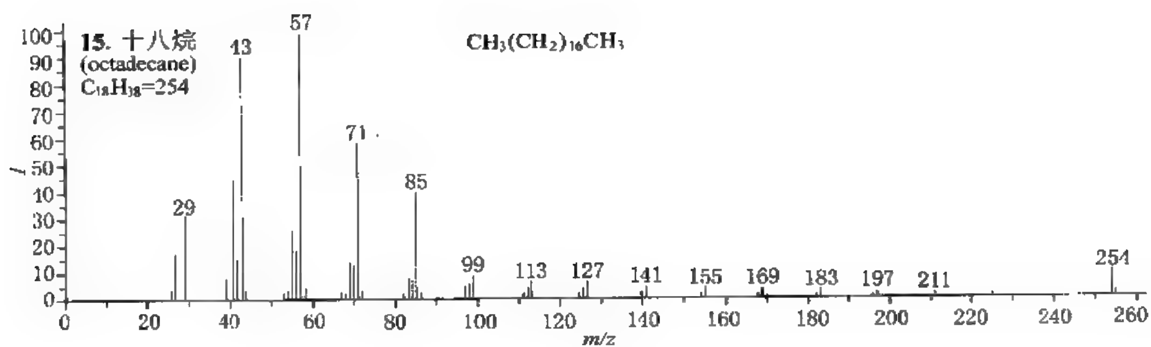
12. 十五烷
(pentadecane)
$C_{15}H_{32}$=212
$CH_3(CH_2)_{13}CH_3$
I
m/z

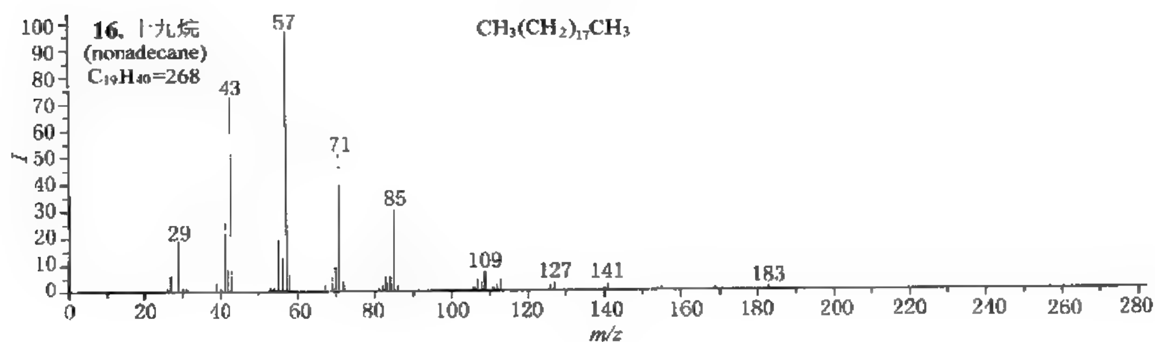
13. 十六烷
(hexadecane)
$C_{16}H_{34}$=226
$CH_3(CH_2)_{14}CH_3$
I
m/z

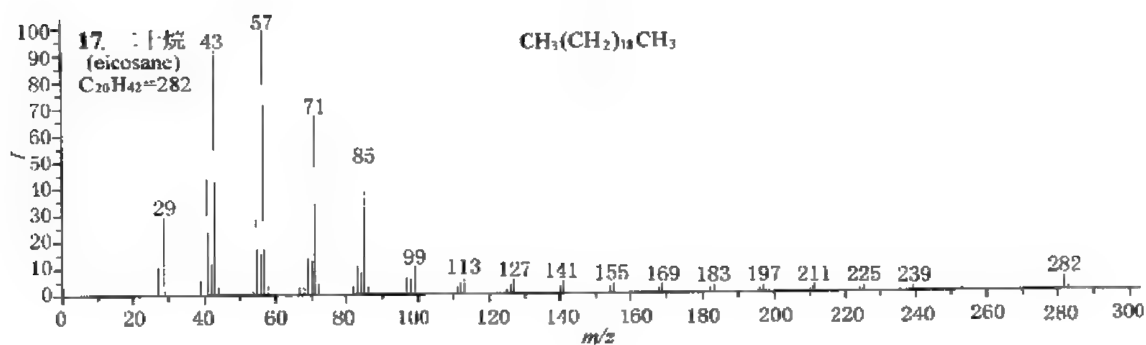
14. 十七烷
(heptadecane)
$C_{17}H_{36}$=240
$CH_3(CH_2)_{15}CH_3$
I
m/z



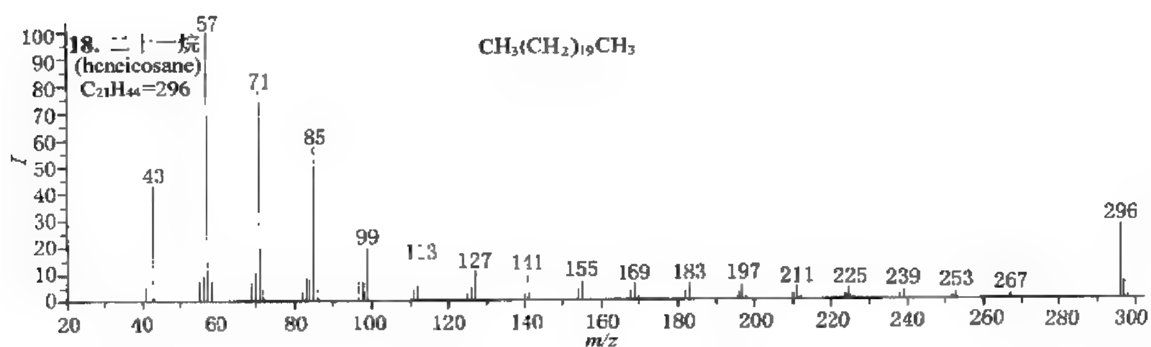
15. 十八烷
(octadecane)
$C_{18}H_{38}$=254
$CH_3(CH_2)_{16}CH_3$
I
m/z

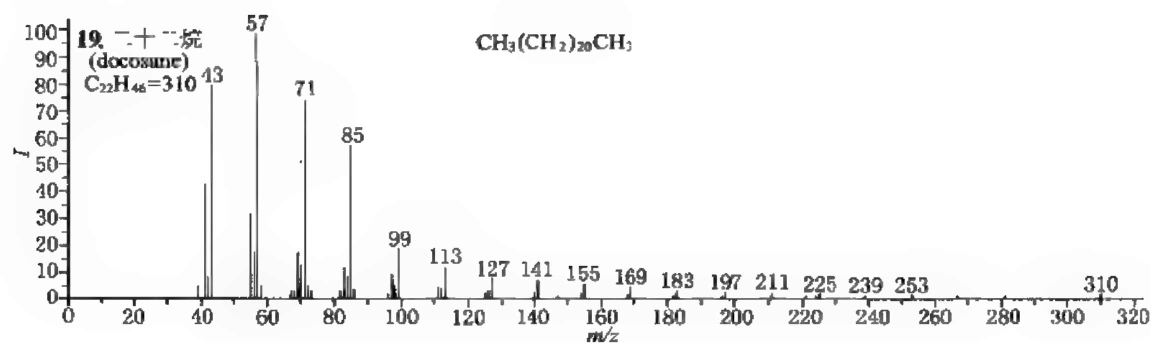
16. 十九烷
(nonadecane)
$C_{19}H_{40}$=268
$CH_3(CH_2)_{17}CH_3$
I
m/z

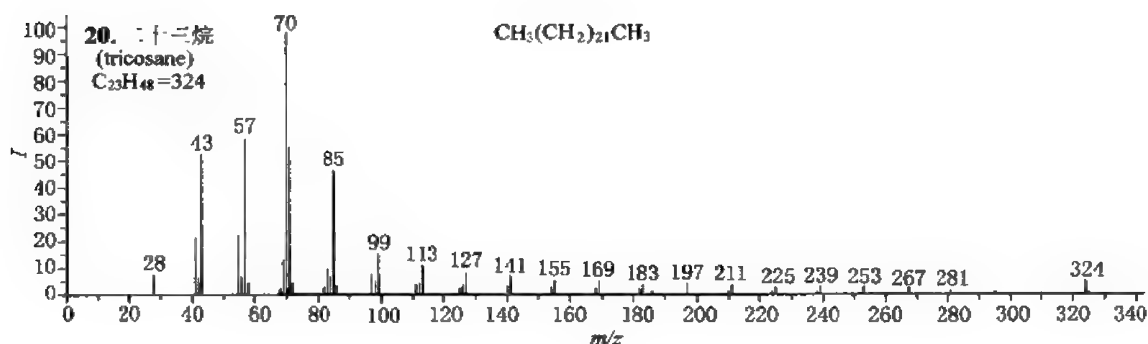
17. 二十烷
(eicosane)
$C_{20}H_{42}$=282
$CH_3(CH_2)_{18}CH_3$
I
m/z

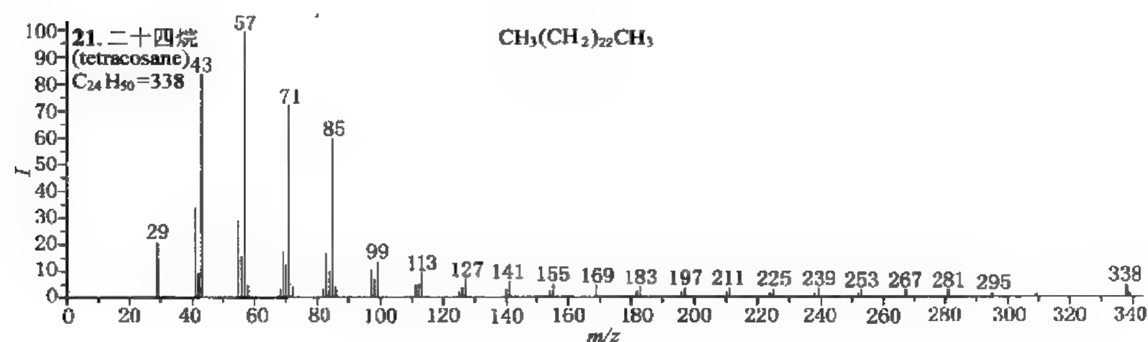
18. 二十一烷
(heneicosane)
$C_{21}H_{44}$=296
$CH_3(CH_2)_{19}CH_3$
I
m/z



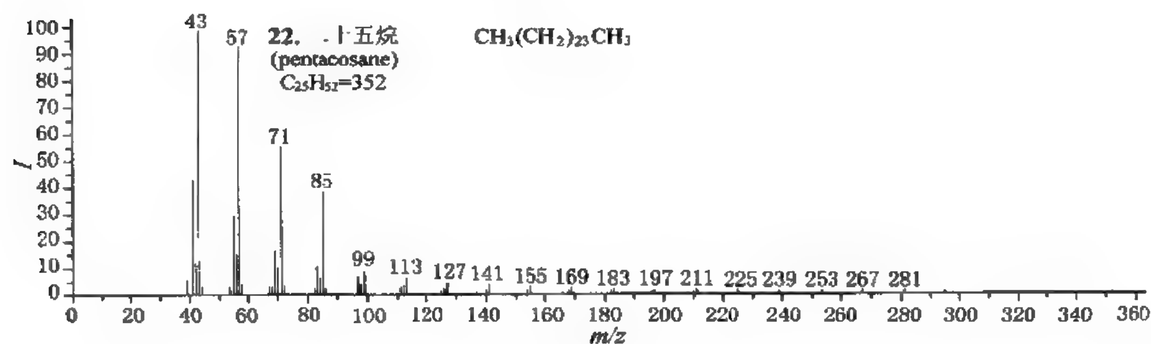
19. 二十二烷
(docosane)
$C_{22}H_{46}$=310
$CH_3(CH_2)_{20}CH_3$
43 57 71 85 99 113 127 141 155 169 183 197 211 225 239 253 310
I
m/z

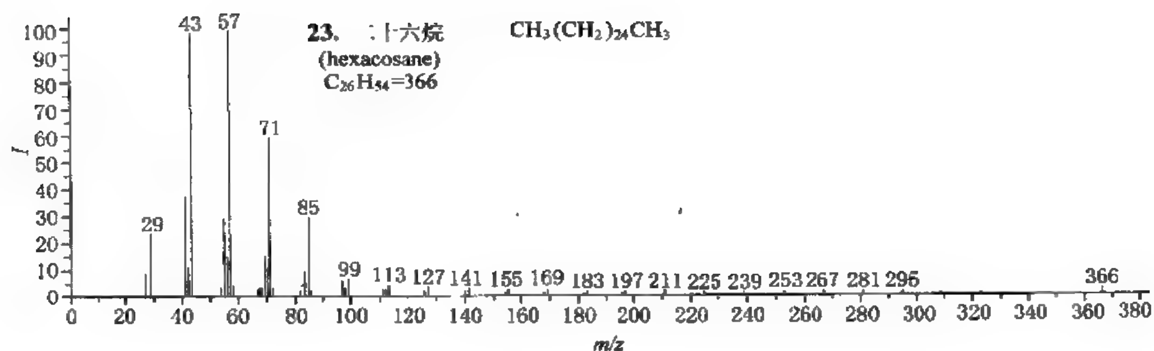
20. 二十三烷
(tricosane)
$C_{23}H_{48}$=324
$CH_3(CH_2)_{21}CH_3$
28 43 57 70 85 99 113 127 141 155 169 183 197 211 225 239 253 267 281 324
I
m/z

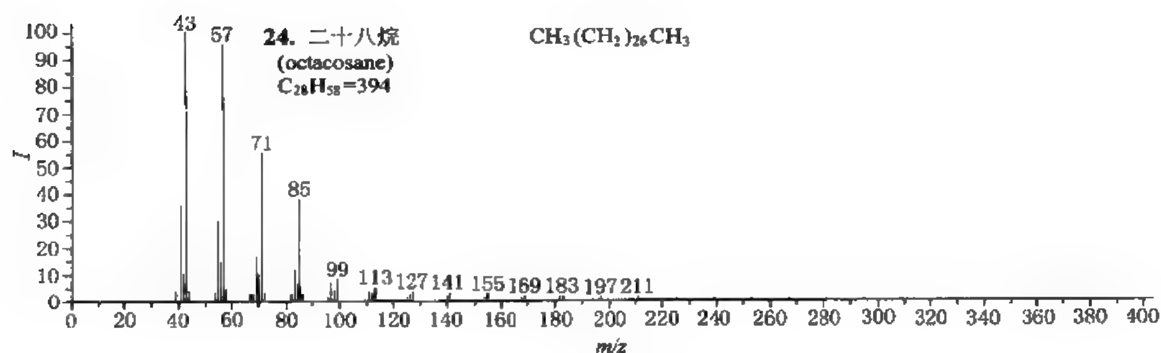
21. 二十四烷
(tetracosane)
$C_{24}H_{50}$=338
$CH_3(CH_2)_{22}CH_3$
29 43 57 71 85 99 113 127 141 155 169 183 197 211 225 239 253 267 281 295 338
I
m/z

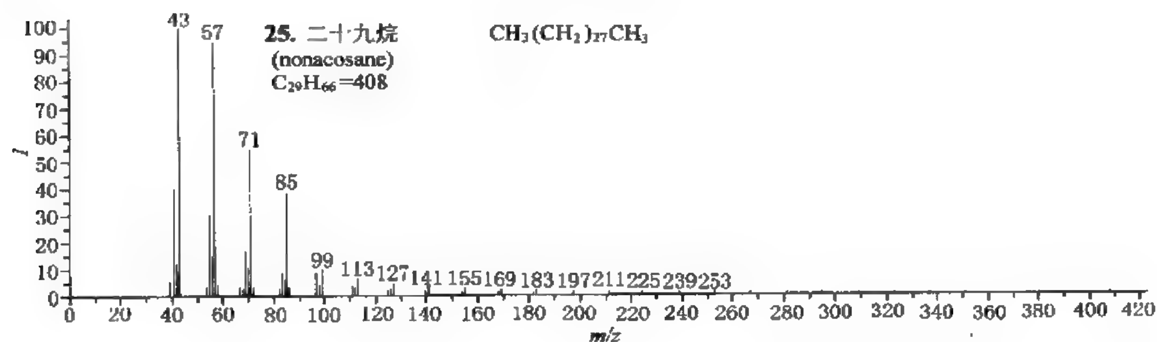
22. 二十五烷
(pentacosane)
$C_{25}H_{52}$=352
$CH_3(CH_2)_{23}CH_3$
43 57 71 85 99 113 127 141 155 169 183 197 211 225 239 253 267 281
I
m/z



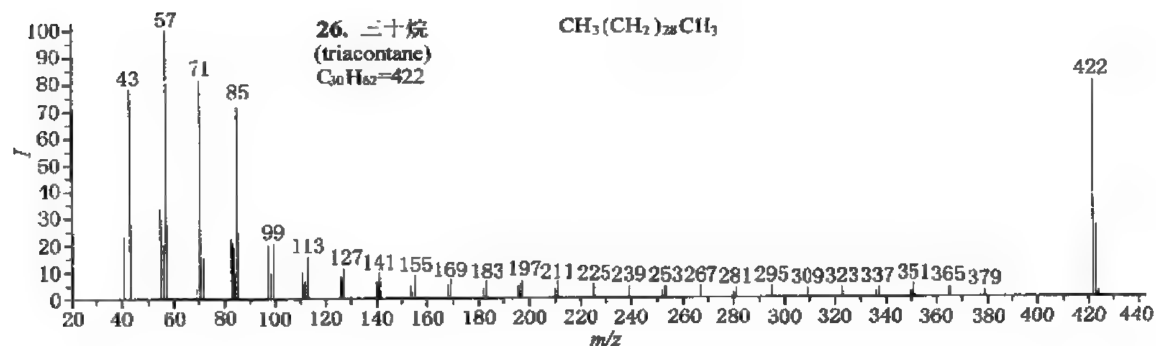
23. 二十六烷
(hexacosane)
$C_{26}H_{54}$=366
$CH_3(CH_2)_{24}CH_3$
I
m/z
43 57 71 85 29 99 113 127 141 155 169 183 197 211 225 239 253 267 281 295 366

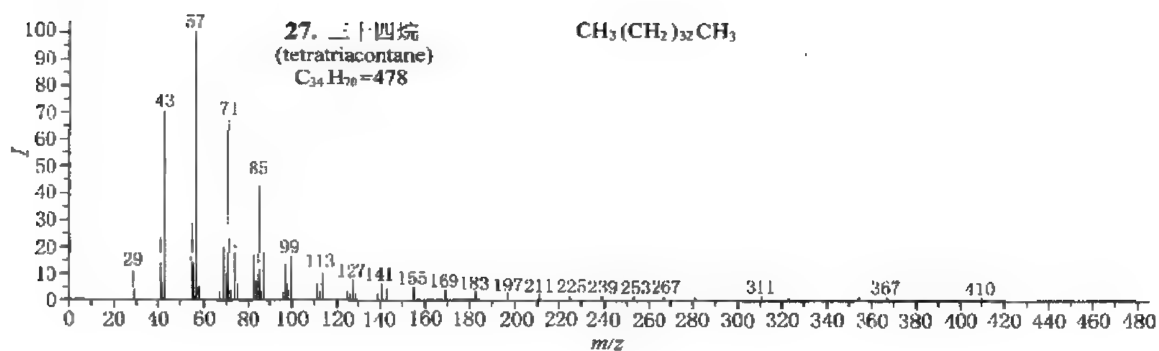
24. 二十八烷
(octacosane)
$C_{28}H_{58}$=394
$CH_3(CH_2)_{26}CH_3$
I
m/z
43 57 71 85 99 113 127 141 155 169 183 197 211

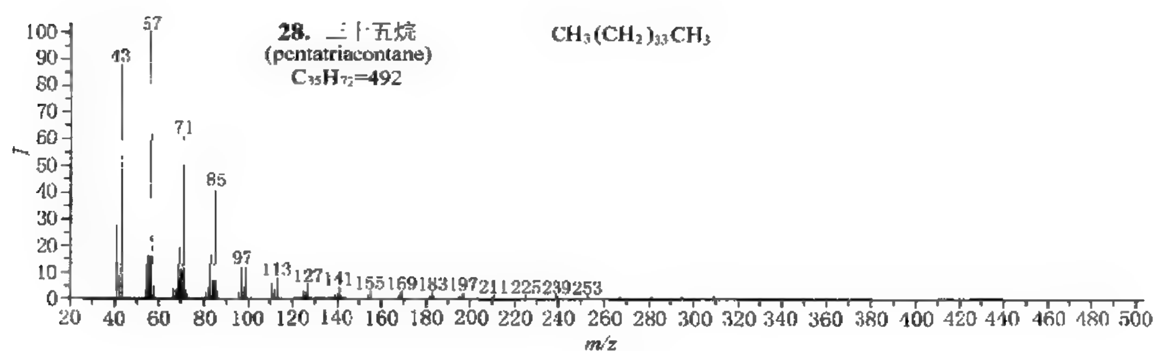



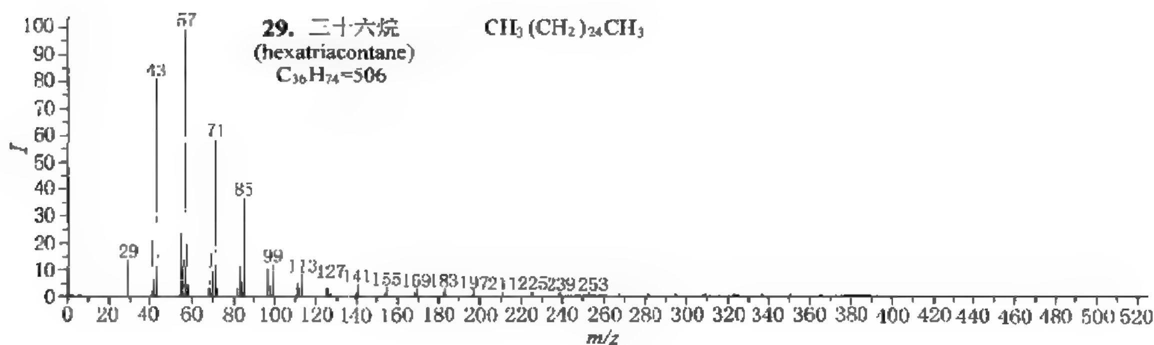
25. 二十九烷
(nonacosane)
$C_{29}H_{60}$=408
$CH_3(CH_2)_{27}CH_3$
I
m/z
43 57 71 85 99 113 127 141 155 169 183 197 211 225 239 253

26. 三十烷
(triacontane)
$C_{30}H_{62}$=422
$CH_3(CH_2)_{28}CH_3$
I
m/z
57 43 71 85 422 99 113 127 141 155 169 183 197 211 225 239 253 267 281 295 309 323 337 351 365 379

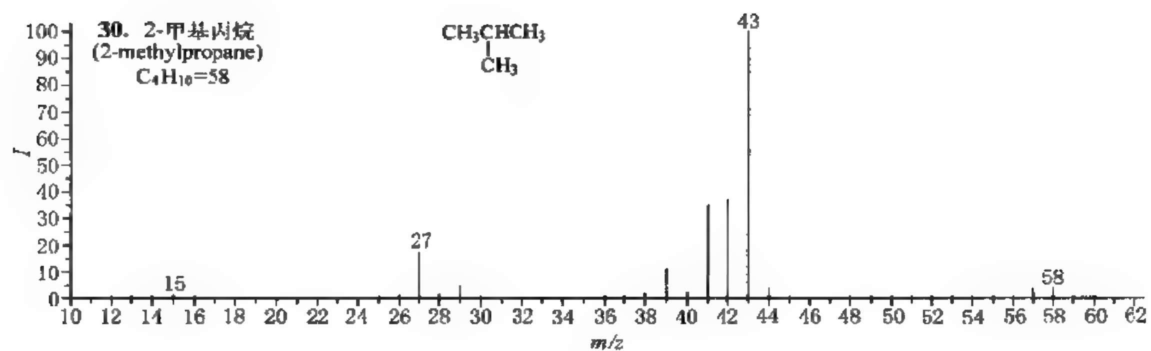


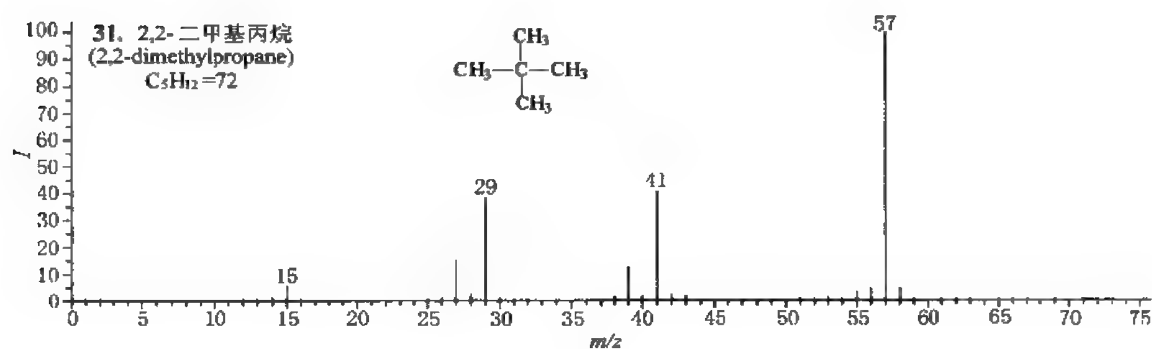



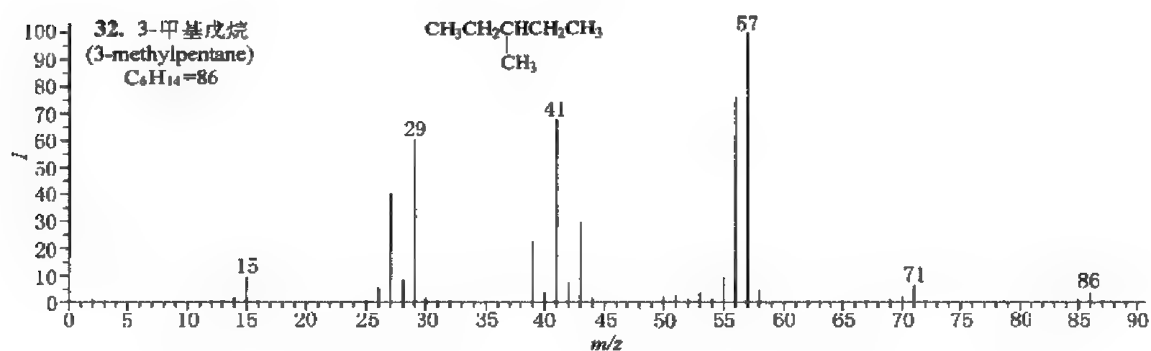



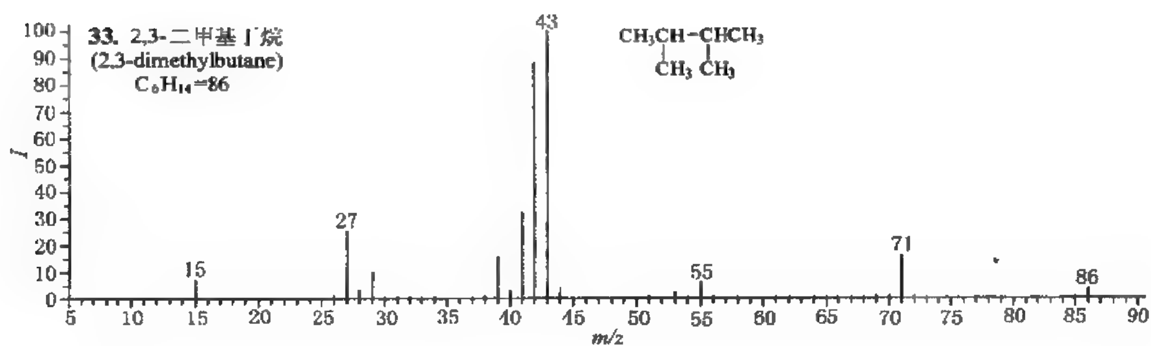

## 二、支链脂肪烃类

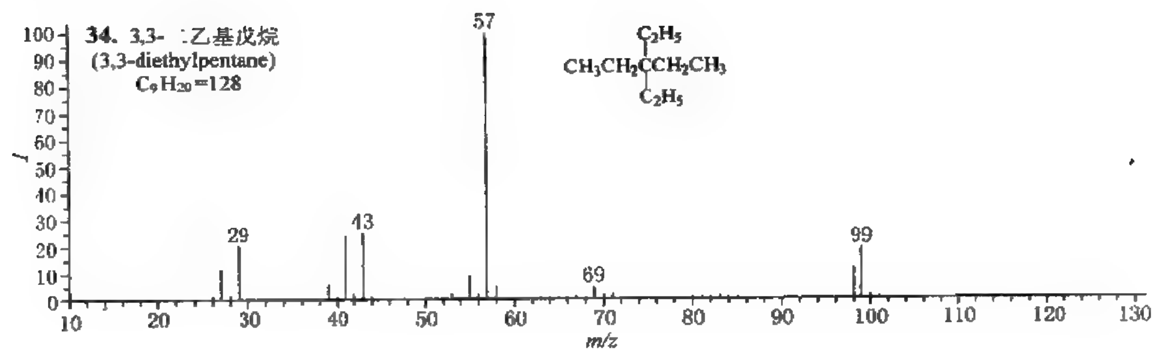
支链脂肪烃的质谱特征是分支处的碳-碳键容易裂解，并能继续失去氢原子。例如 2-甲基丙烷（30）和 2,2-二甲基丙烷（31）都很易失去甲基，3-甲基戊烷（32）很易失去乙基，并再失去 1 个氢原子生成离子 $m/z$ 56。带有支链的长链烷烃类，同样如此裂解，支链处的碳-碳键裂解，使正态曲线产生突起。

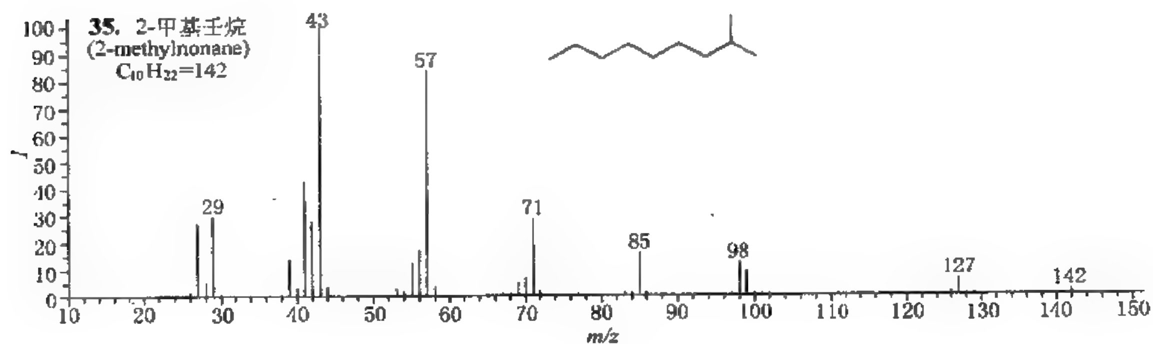

30. 2-甲基丙烷
(2-methylpropane)
$C_4H_{10}$=58
$CH_3CHCH_3$
$CH_3$
I
m/z

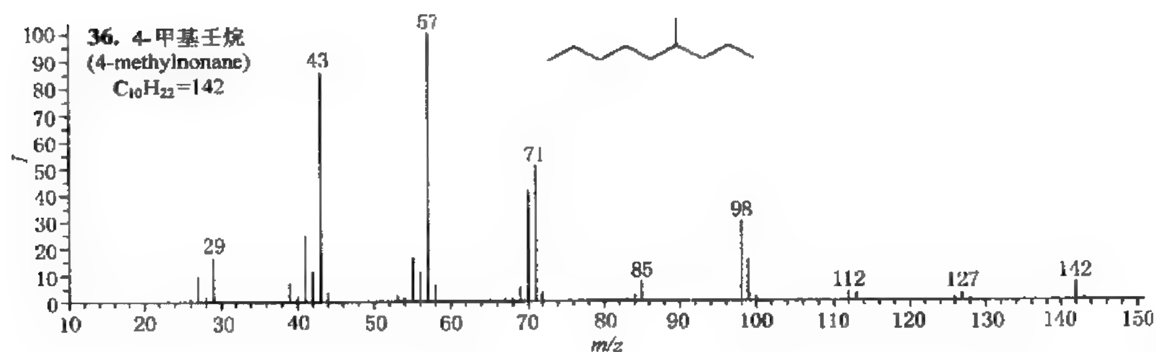

31. 2,2-二甲基丙烷
(2,2-dimethylpropane)
$C_5H_{12}$=72
I
m/z

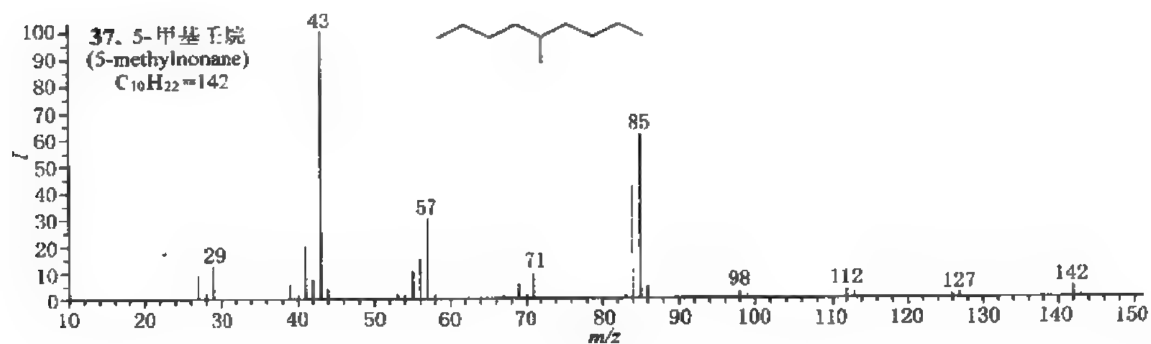

32. 3-甲基戊烷
(3-methylpentane)
$C_6H_{14}$=86
$CH_3CH_2CHCH_2CH_3$
$CH_3$
I
m/z

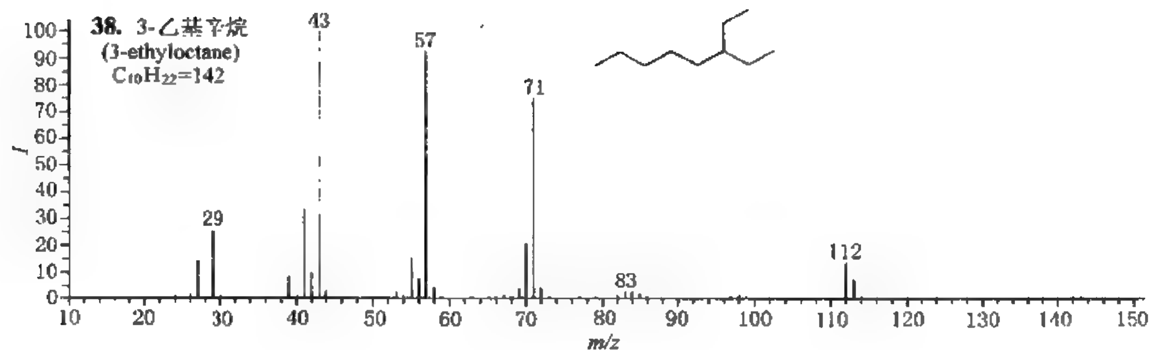

33. 2,3-二甲基丁烷
(2,3-dimethylbutane)
$C_6H_{14}$=86
I
m/z


34. 3,3-二乙基戊烷
(3,3-diethylpentane)
C9H20=128
C2H5
CH3CH2CCH2CH3
C2H5
57
43
29
99
69
I
m/z

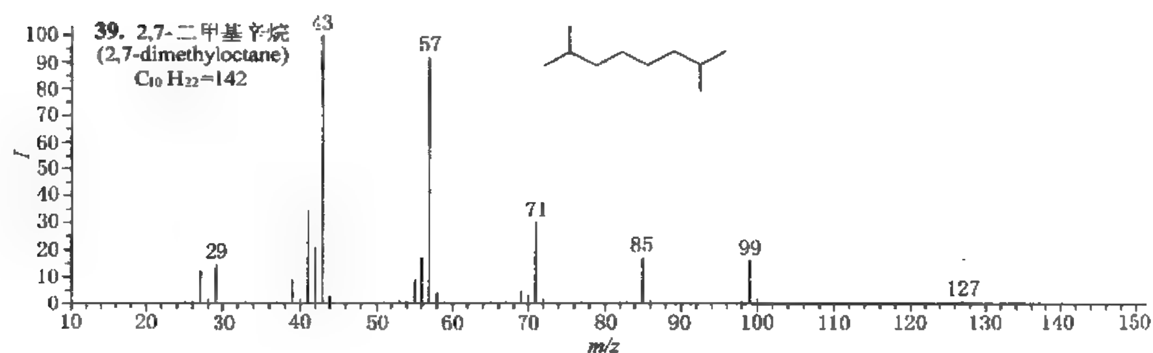

35. 2-甲基壬烷
(2-methylnonane)
C10H22=142
43
57
29
71
85
98
127
142
I
m/z


36. 4-甲基壬烷
(4-methylnonane)
C10H22=142
57
43
71
98
29
85
112
127
142
I
m/z

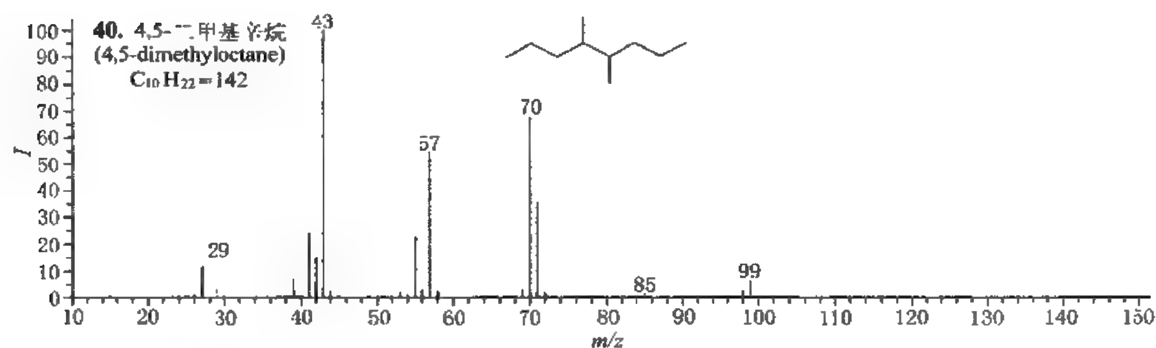

37. 5-甲基壬烷
(5-methylnonane)
C10H22=142
43
85
57
29
71
98
112
127
142
I
m/z



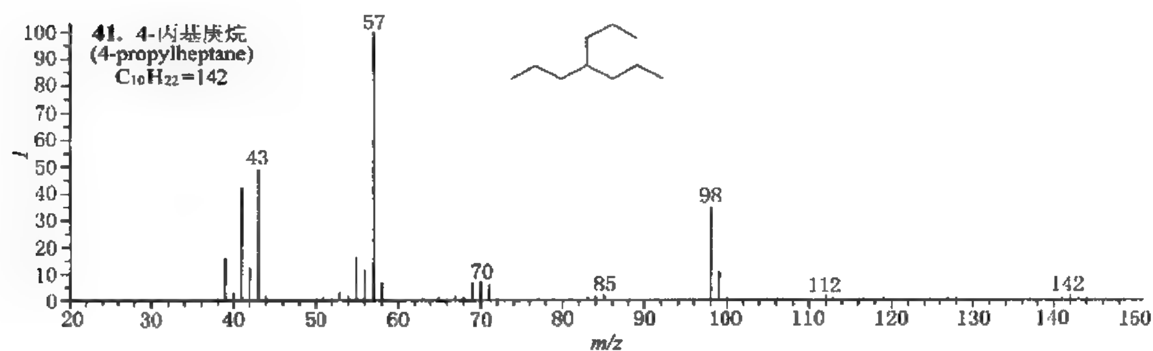
38. 3-乙基辛烷
(3-ethyloctane)
$C_{10}H_{22}$=142
I
m/z
29
43
57
71
83
112

39. 2,7-二甲基辛烷
(2,7-dimethyloctane)
$C_{10}H_{22}$=142
I
m/z
29
43
57
71
85
99
127

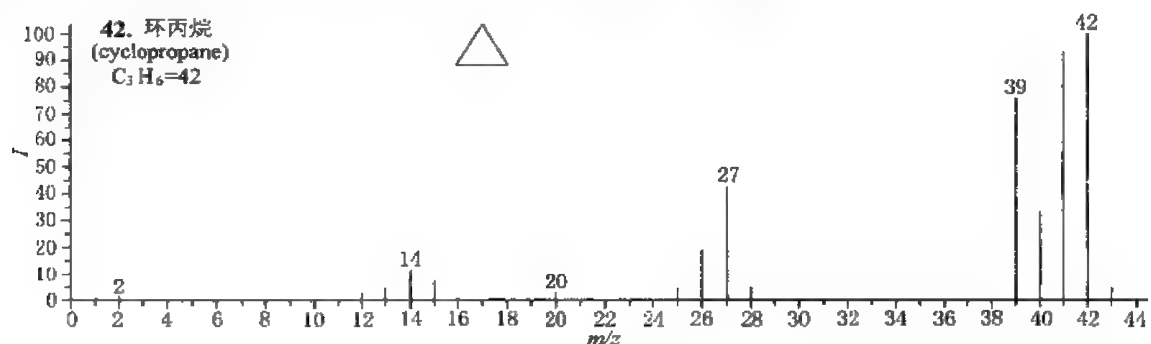
40. 4,5-二甲基辛烷
(4,5-dimethyloctane)
$C_{10}H_{22}$=142
I
m/z
29
43
57
70
85
99

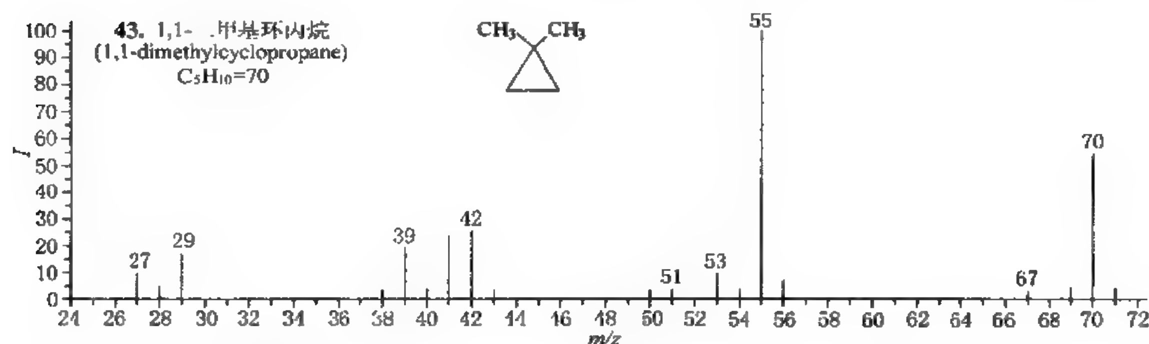



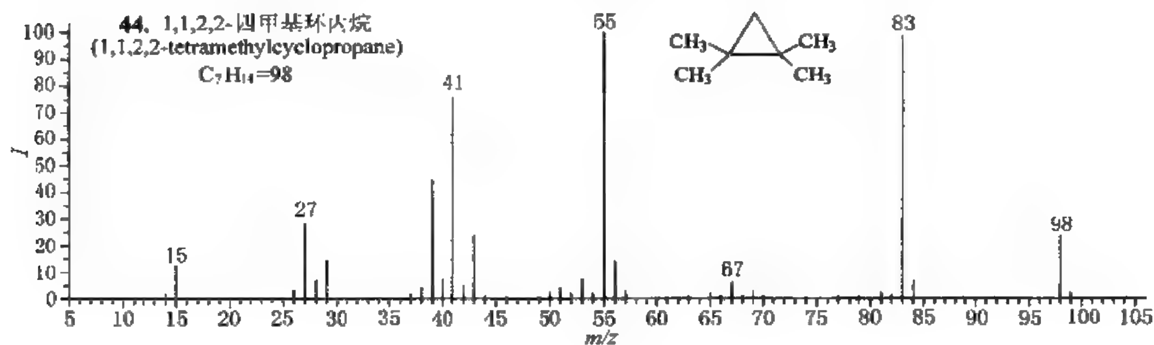
41. 4-丙基庚烷
(4-propylheptane)
$C_{10}H_{22}$=142
I
m/z
43
57
70
85
98
112
142

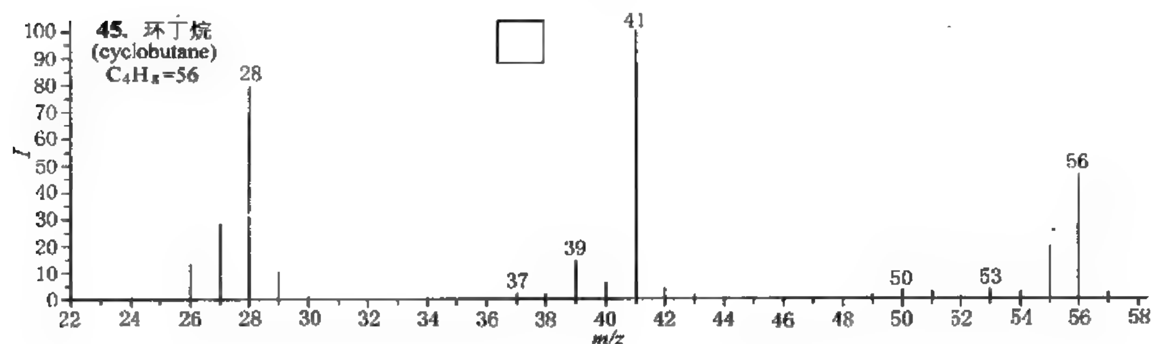
## 三、环脂肪烃类

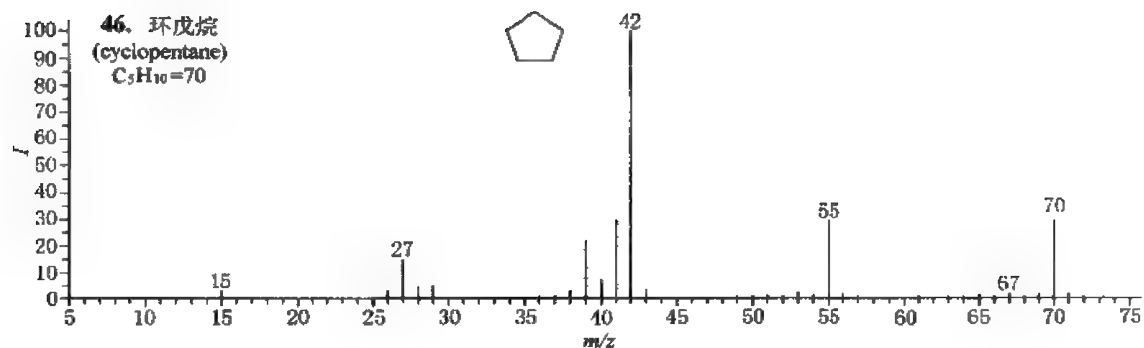
不论有无环外取代的环脂肪烃类，主要裂解都是重排失去甲基和乙烯，环己烷（52）以上的大环化合物还能由分子离子或 M—$CH_3$ 离子重排失去丙烯。



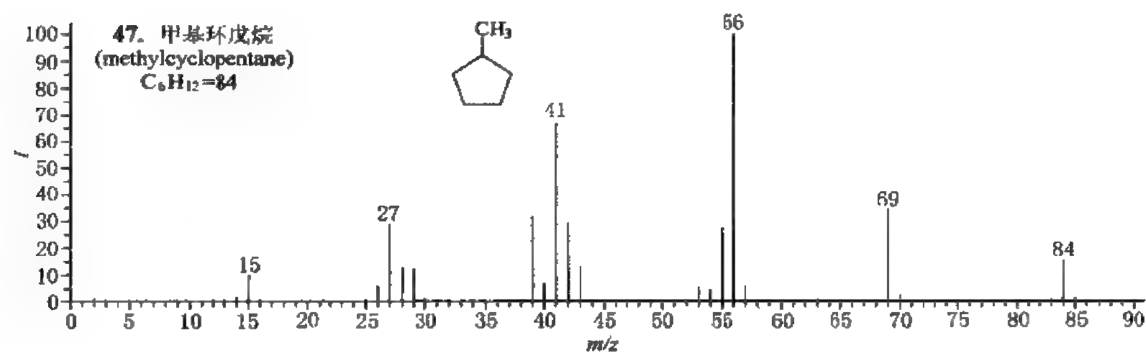



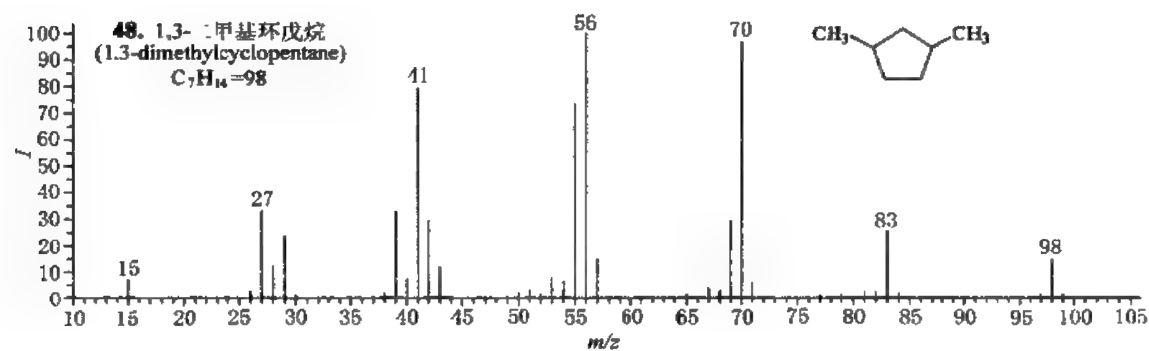





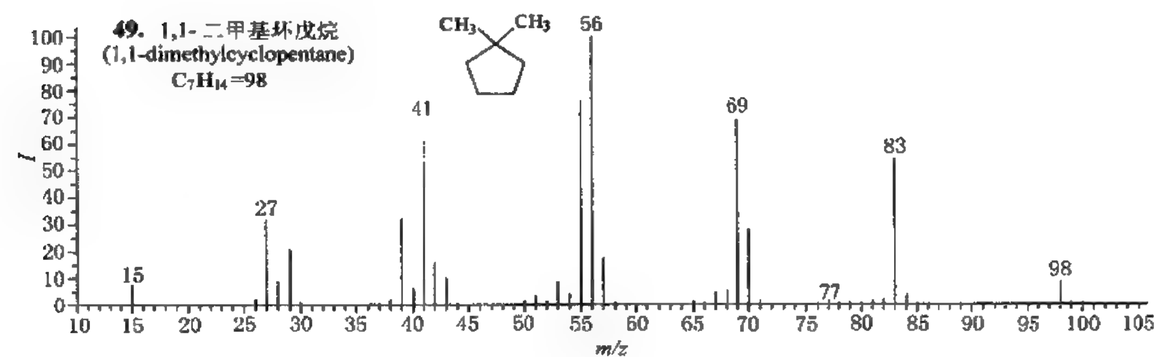
46. 环戊烷
(cyclopentane)
$C_5H_{10}$=70
I
m/z
42
55
70
27
15
67

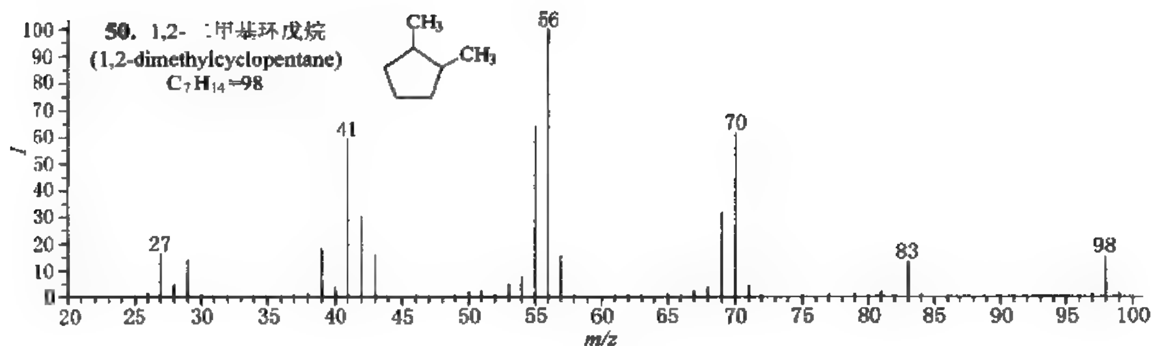
47. 甲基环戊烷
(methylcyclopentane)
$C_6H_{12}$=84
$CH_3$
I
m/z
56
41
27
69
15
84

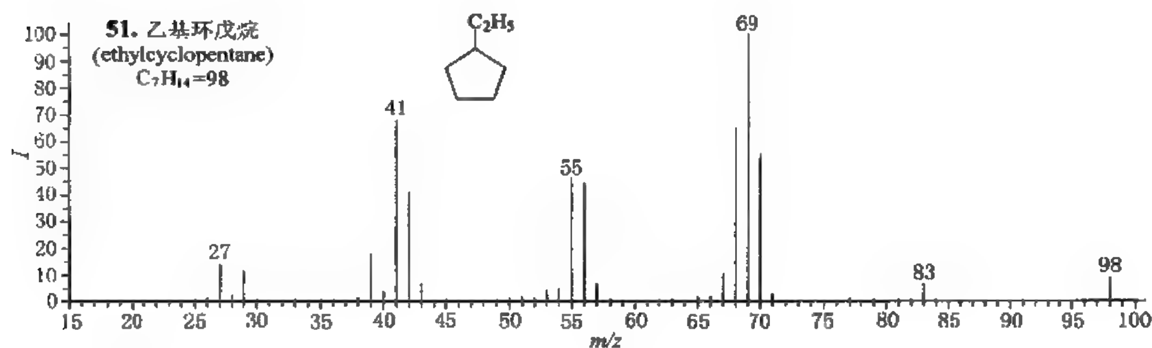



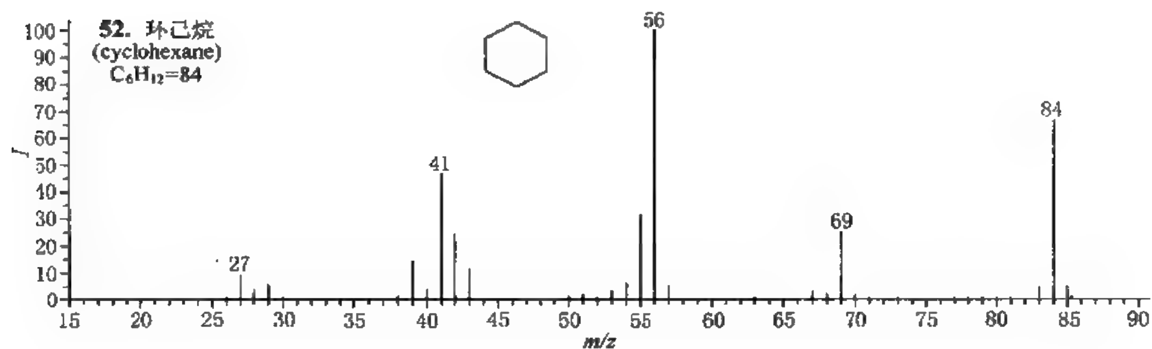
48. 1,3-二甲基环戊烷
(1,3-dimethylcyclopentane)
$C_7H_{14}$=98
$CH_3$
$CH_3$
I
m/z
56
70
41
27
83
98
15

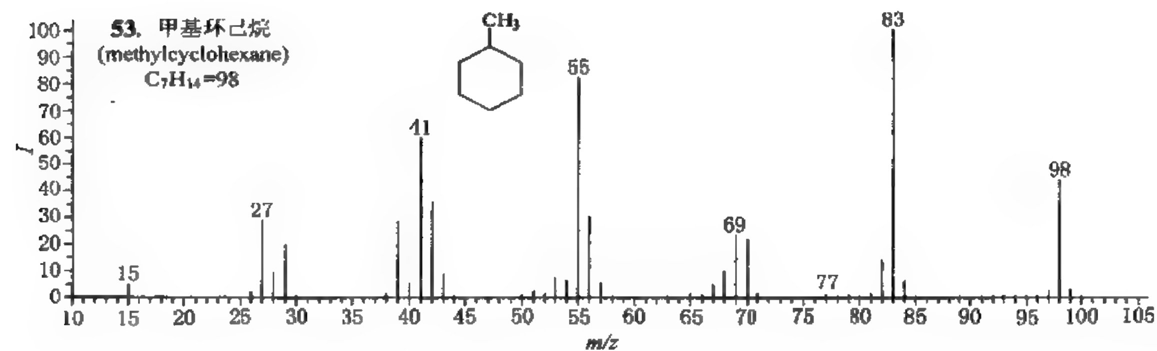



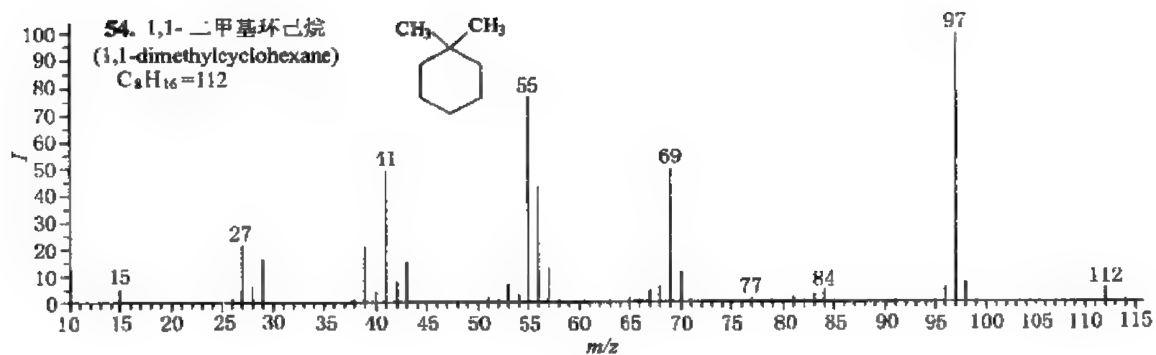
49. 1,1-二甲基环戊烷
(1,1-dimethylcyclopentane)
$C_7H_{14}$=98
$CH_3$
$CH_3$
I
m/z
56
41
69
83
27
15
77
98

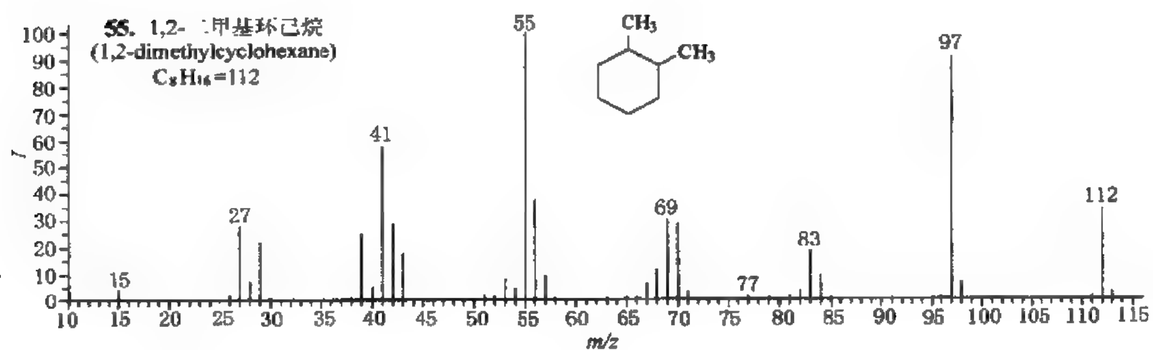

50. 1,2-二甲基环戊烷
(1,2-dimethylcyclopentane)
$C_7H_{14}$=98
CH₃
CH₃
I
m/z

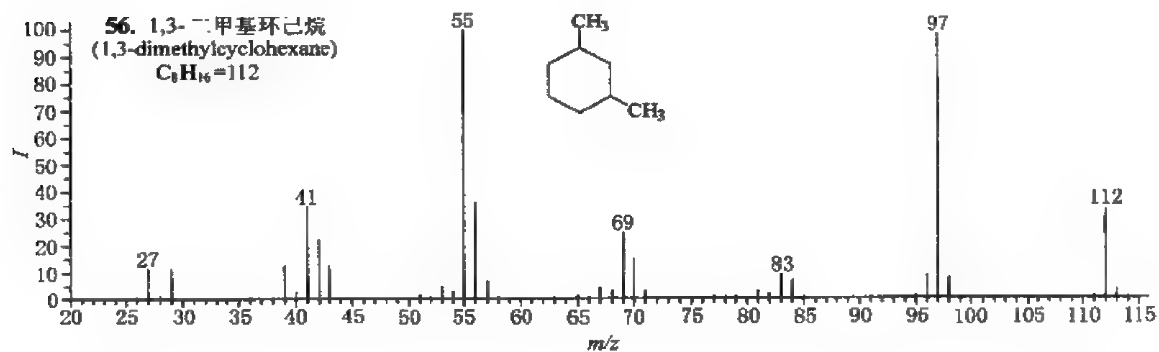


51. 乙基环戊烷
(ethylcyclopentane)
$C_7H_{14}$=98
C₂H₅
I
m/z

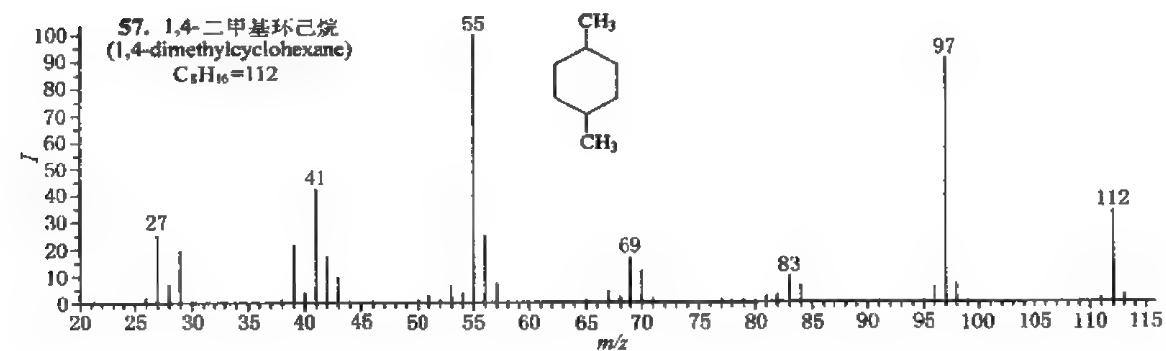


52. 环己烷
(cyclohexane)
$C_6H_{12}$=84
I
m/z

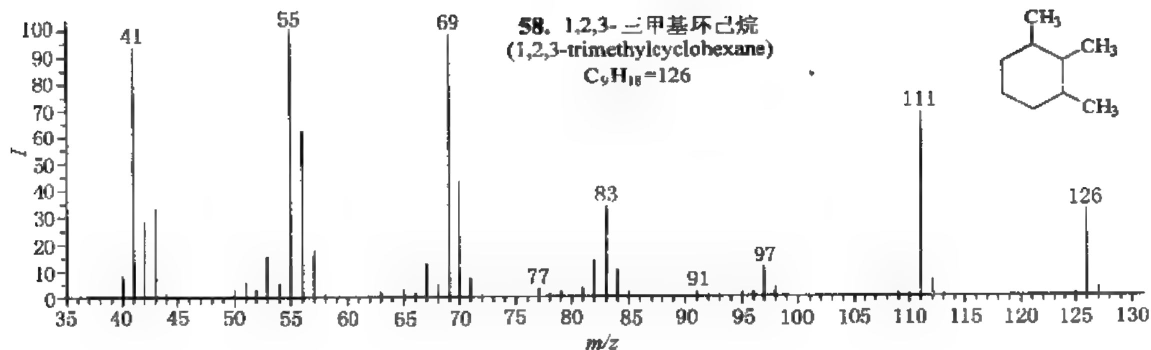


53. 甲基环己烷
(methylcyclohexane)
$C_7H_{14}$=98
CH₃
I
m/z

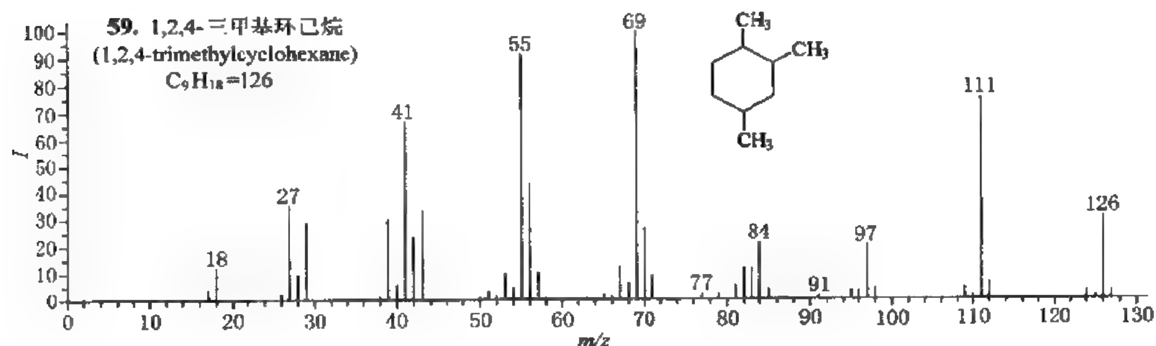

54. 1,1-二甲基环己烷
(1,1-dimethylcyclohexane)
C8H16=112
CH3
CH3
I
m/z
15
27
41
55
69
77
84
97
112

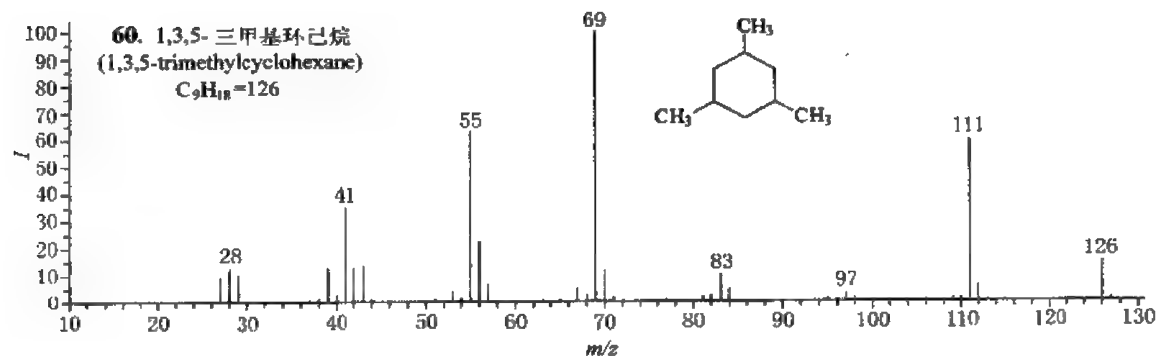

55. 1,2-二甲基环己烷
(1,2-dimethylcyclohexane)
C8H16=112
CH3
CH3
I
m/z
15
27
41
55
69
77
83
97
112

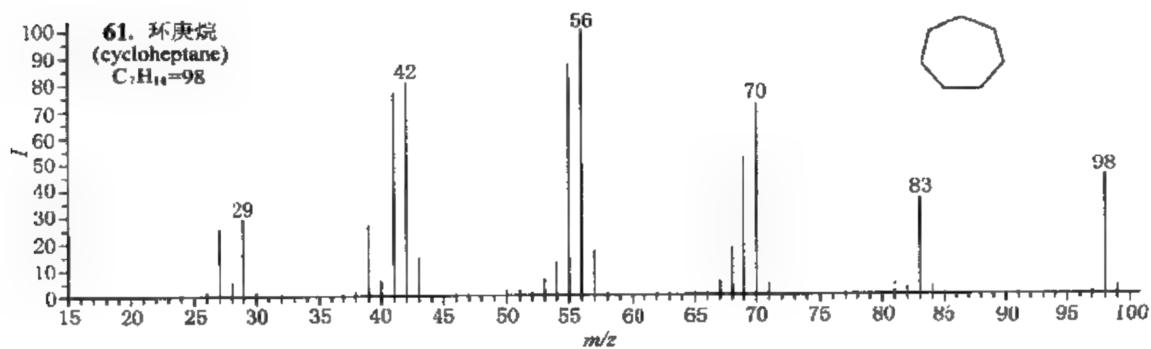

56. 1,3-二甲基环己烷
(1,3-dimethylcyclohexane)
C8H16=112
CH3
CH3
I
m/z
27
41
55
69
83
97
112

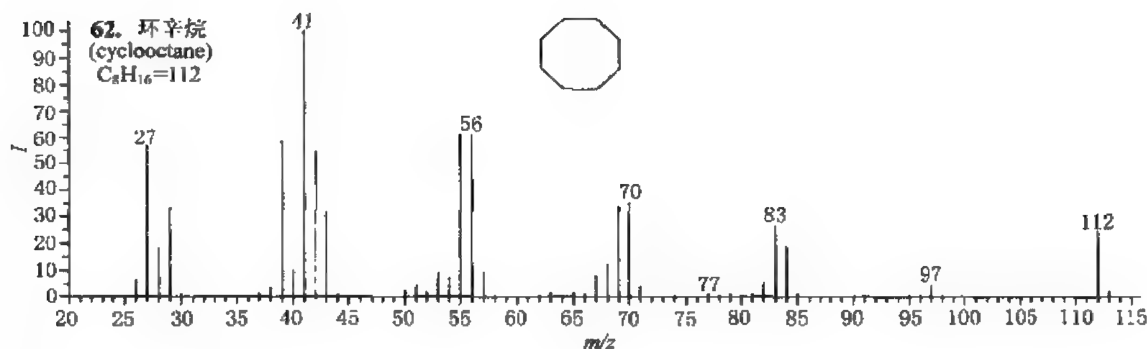

57. 1,4-二甲基环己烷
(1,4-dimethylcyclohexane)
C8H16=112
CH3
CH3
I
m/z
27
41
55
69
83
97
112

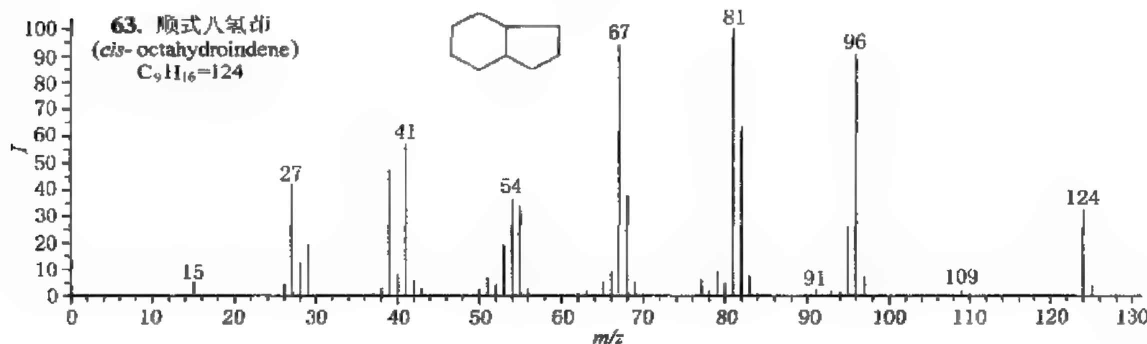

58. 1,2,3-三甲基环己烷
(1,2,3-trimethylcyclohexane)
C9H18=126
CH3
CH3
CH3
41
55
69
77
83
91
97
111
126
I
m/z


59. 1,2,4-三甲基环己烷
(1,2,4-trimethylcyclohexane)
C9H18=126
CH3
CH3
CH3
18
27
41
55
69
77
84
91
97
111
126
I
m/z


60. 1,3,5-三甲基环己烷
(1,3,5-trimethylcyclohexane)
C9H18=126
CH3
CH3
CH3
28
41
55
69
83
97
111
126
I
m/z


61. 环庚烷
(cycloheptane)
C7H14=98
29
42
56
70
83
98
I
m/z



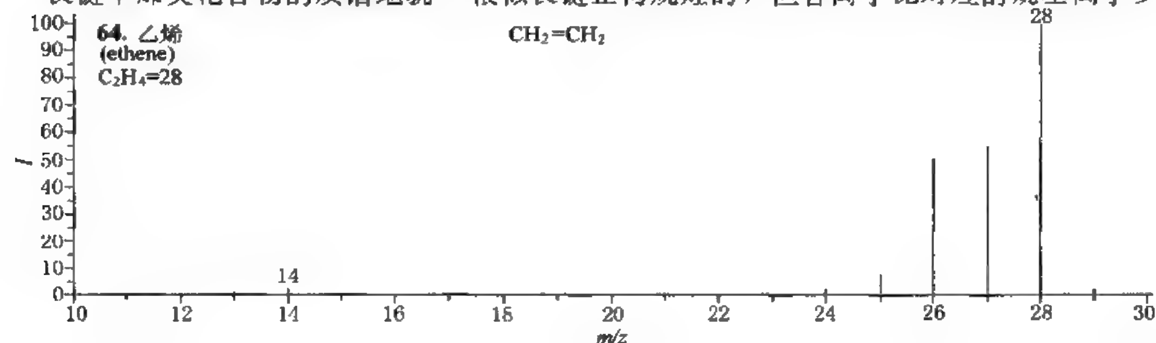




## 四、直链烯烃类

小分子的单烯主要裂解是由分子离子失去氢原子和失去甲基，1-丁烯（66）因烯丙裂解很易失去甲基，所以离子 $m/z$ 41（$M-CH_3$）是基峰。自 1-戊烯（67）开始，能因麦氏重排裂解发生，而失去乙烯、丙烯和丁烯等，产物是强峰离子 $m/z$ 42。1-庚烯（74）的主要裂解也是麦氏重排裂解，但得到的是一对互补离子 $m/z$ 42 和 56。2-庚烯（75）的离子 $m/z$ 56 是离子$m/z$ 42的同系离子，而 4-甲基-1-己烯（76）的离子$m/z$ 56与 1-庚烯（74）的离子$m/z$ 56一样，都是来自分子离子的相同部分，即非双键的一侧。2-辛烯（77）的基峰离子$m/z$ 55仍然是烯丙裂解产物，它比 3-辛烯的同一离子强得多，因而二者能够相互区别。

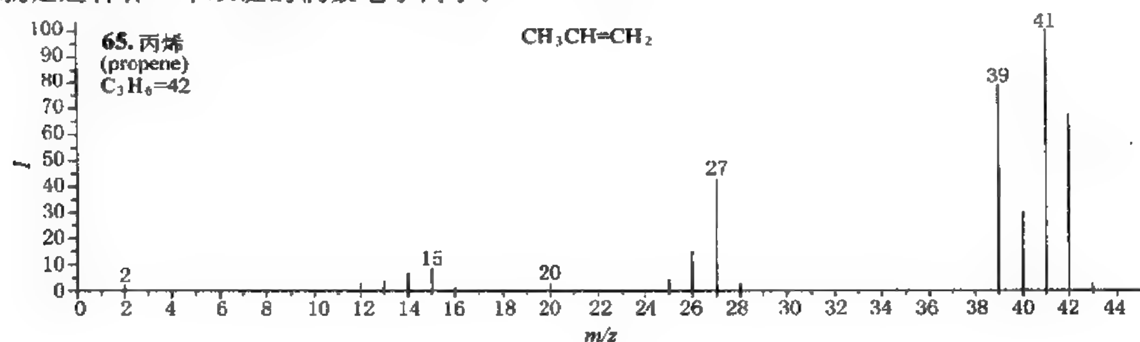
二烯或三烯类主要裂解是失氢和失甲基、或重排失甲基，乙烯基离子 $m/z$ 27 也常出现。2-甲基-1,4-戊二烯（84）的离子 $m/z$ 54 很强，这是重排失去乙烯的产物。

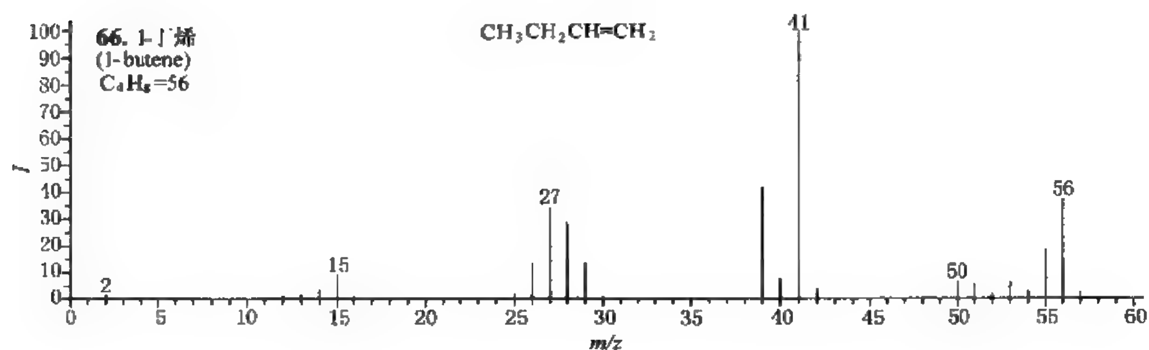
长链单烯类化合物的质谱地貌[1] 很似长链正构烷烃的，但各离子比对应的烷基离子少 2

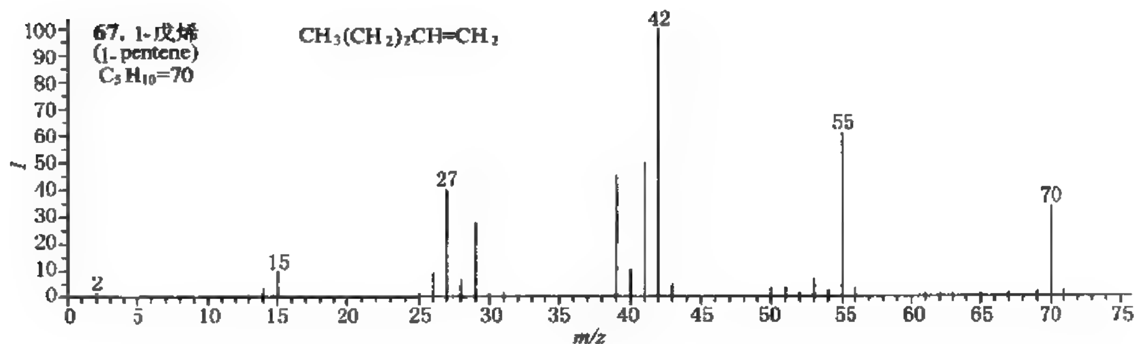


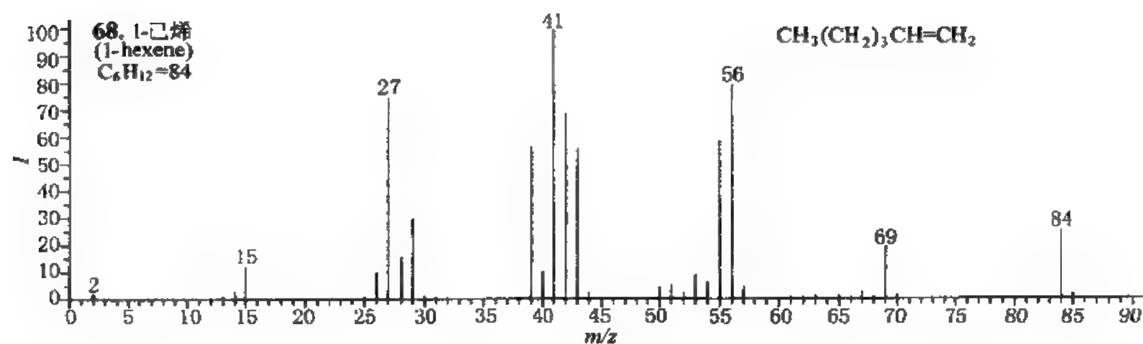

[1] 所谓地貌是指大致的质谱图形。

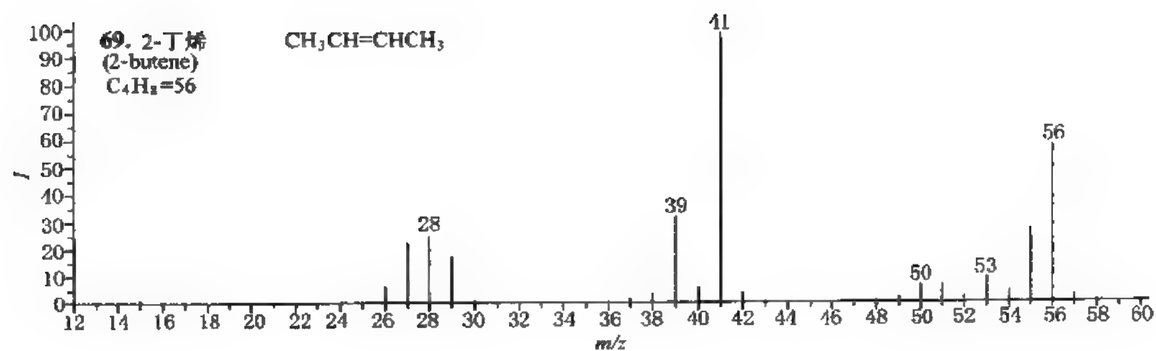
个质量数。这说明这些离子都有双键，例如离子 $m/z$：41，55，69，83，97，111，125 和 139 等就是这种含一个双键的偶数电子离子。

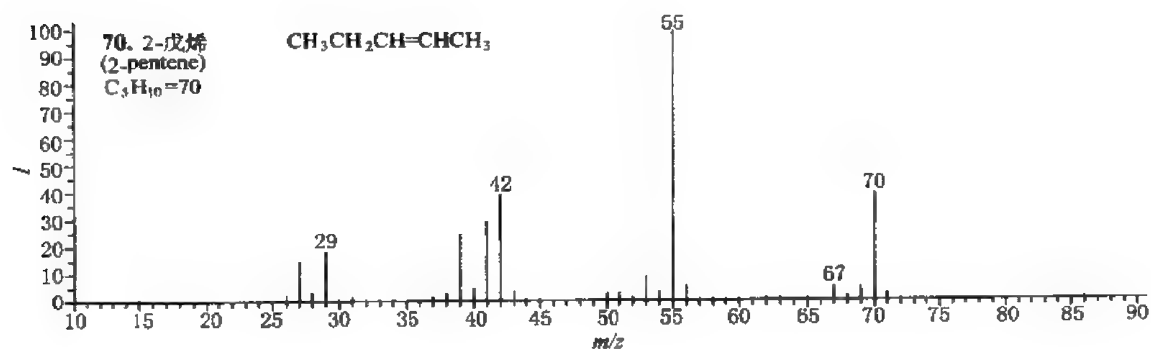


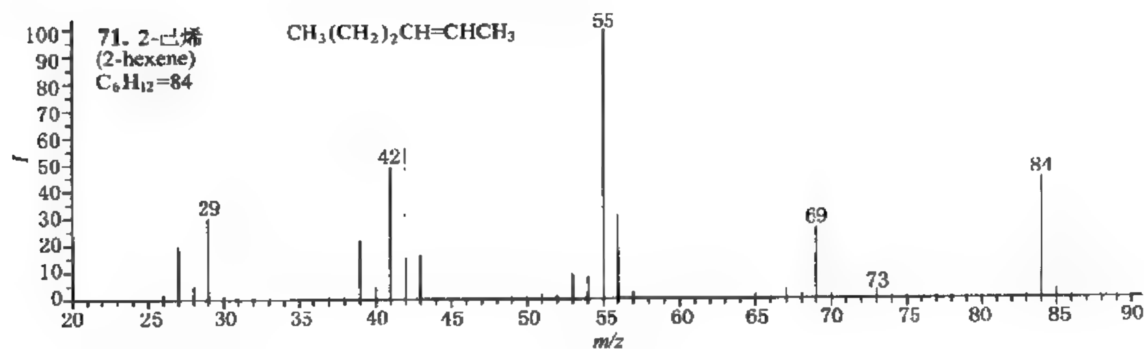



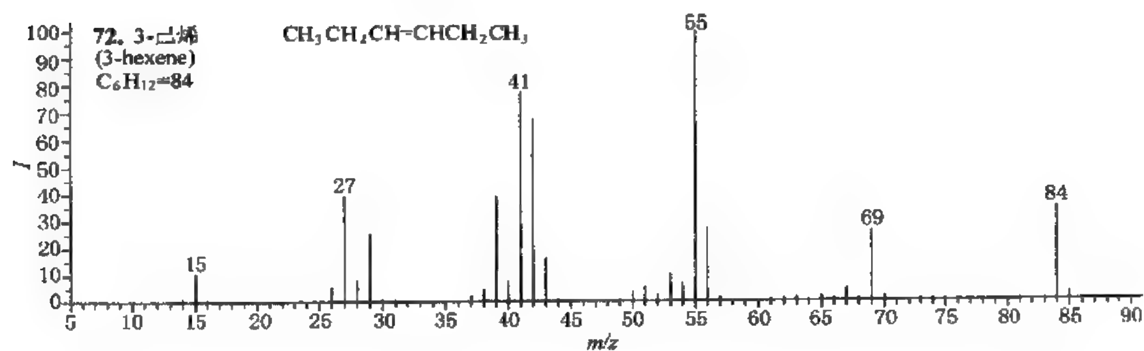



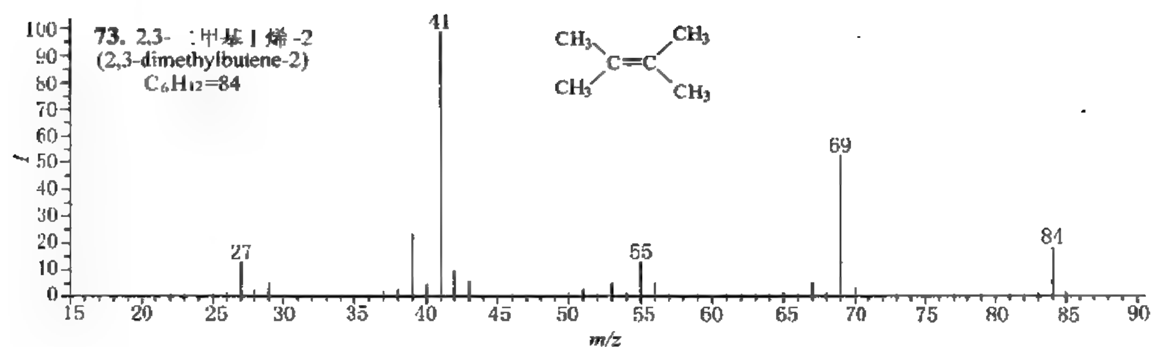



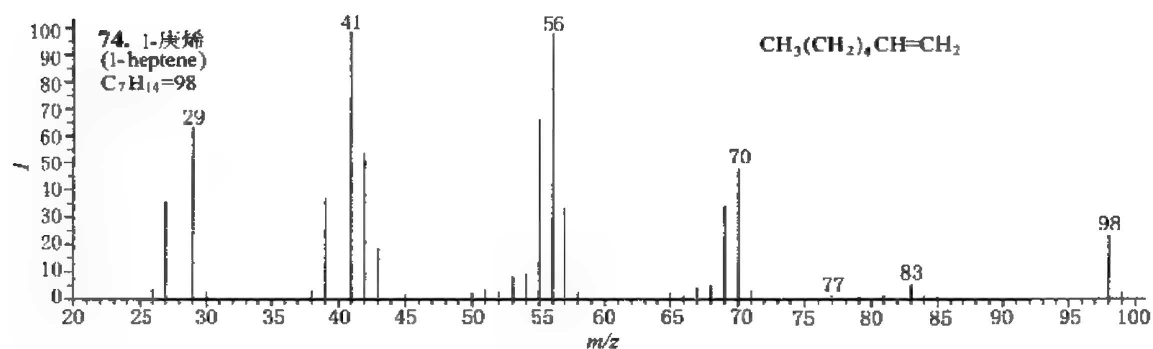

69. 2-丁烯
(2-butene)
$C_4H_8$=56
$CH_3CH{=}CHCH_3$
41
56
39
28
50
53
I
m/z

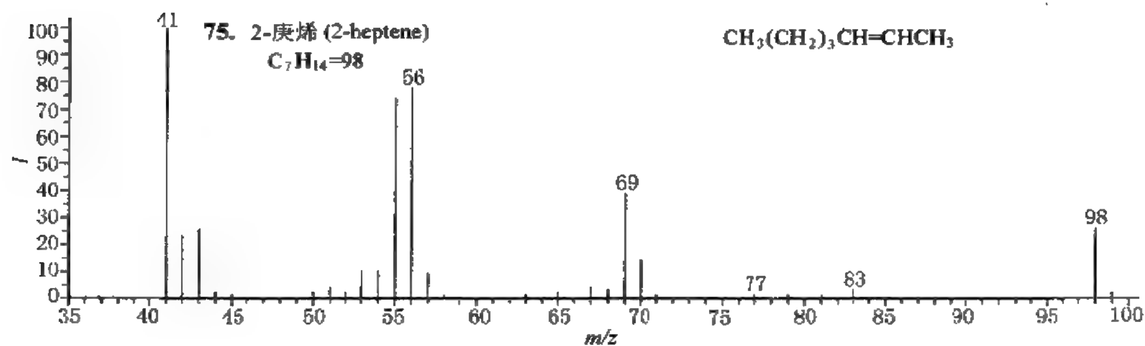

70. 2-戊烯
(2-pentene)
$C_5H_{10}$=70
$CH_3CH_2CH{=}CHCH_3$
55
42
70
29
67
I
m/z

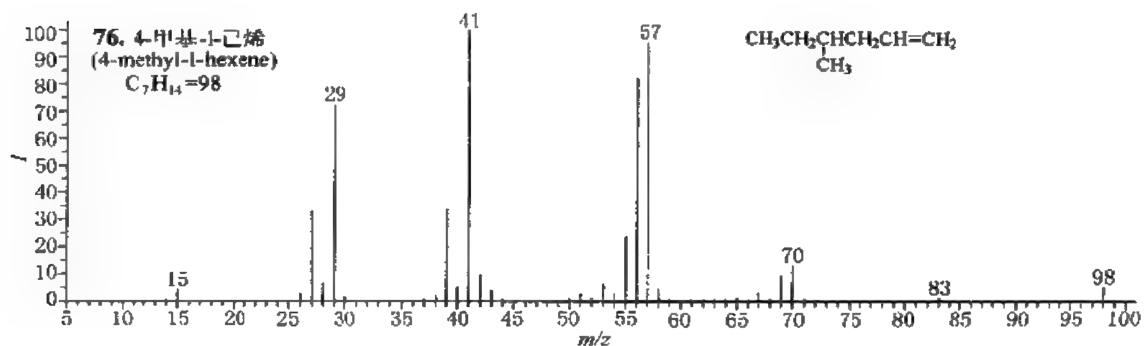

71. 2-己烯
(2-hexene)
$C_6H_{12}$=84
$CH_3(CH_2)_2CH{=}CHCH_3$
55
42
84
29
69
73
I
m/z

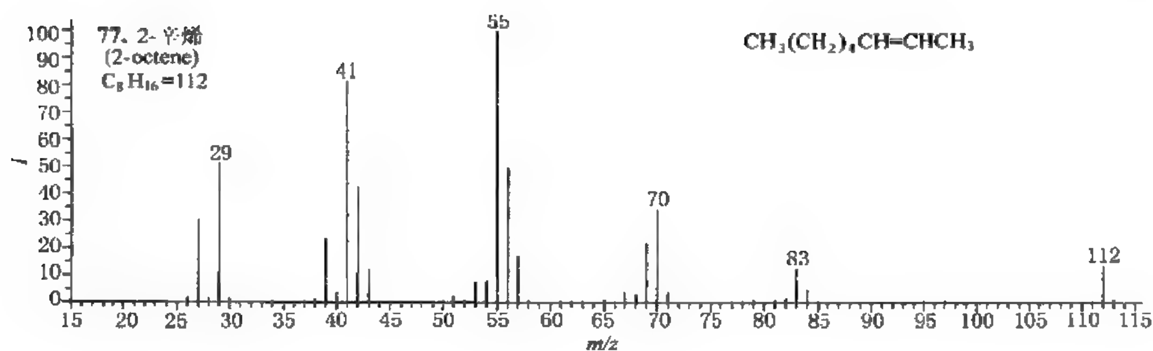

72. 3-己烯
(3-hexene)
$C_6H_{12}$=84
$CH_3CH_2CH{=}CHCH_2CH_3$
55
41
27
84
69
15
I
m/z

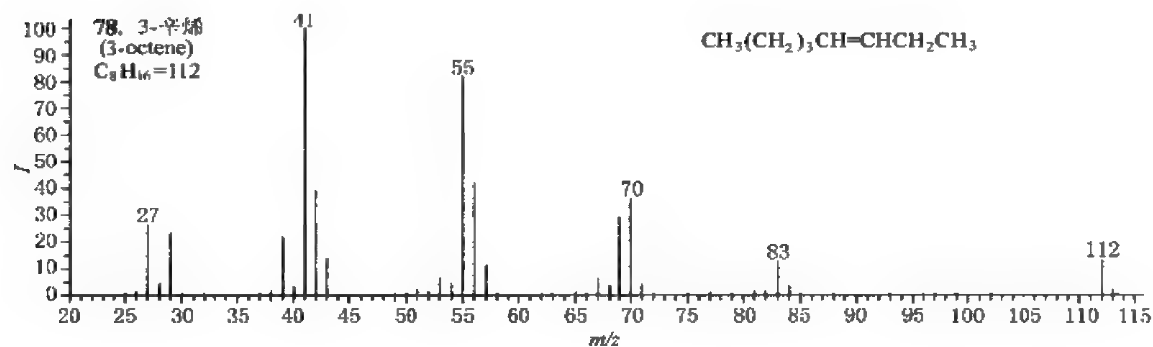

73. 2,3-二甲基丁烯-2
(2,3-dimethylbutene-2)
C6H12=84
41
69
27
55
84
m/z
I

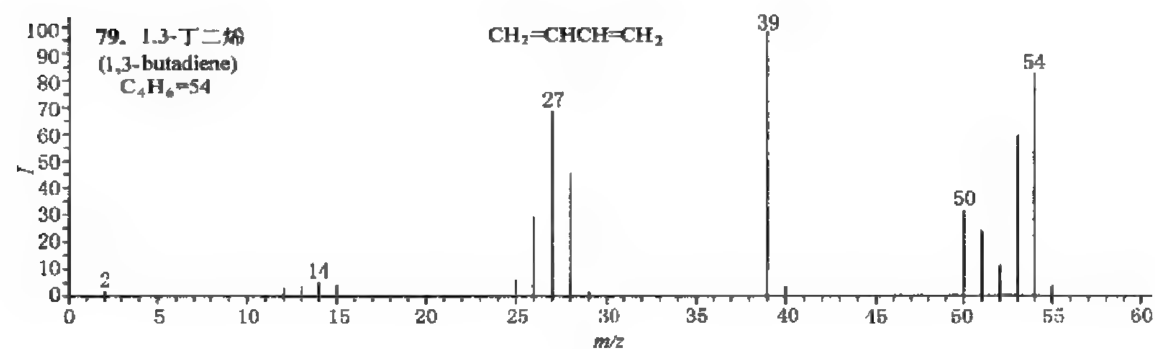

74. 1-庚烯
(1-heptene)
C7H14=98
CH3(CH2)4CH=CH2
41
56
29
70
98
77
83
m/z
I

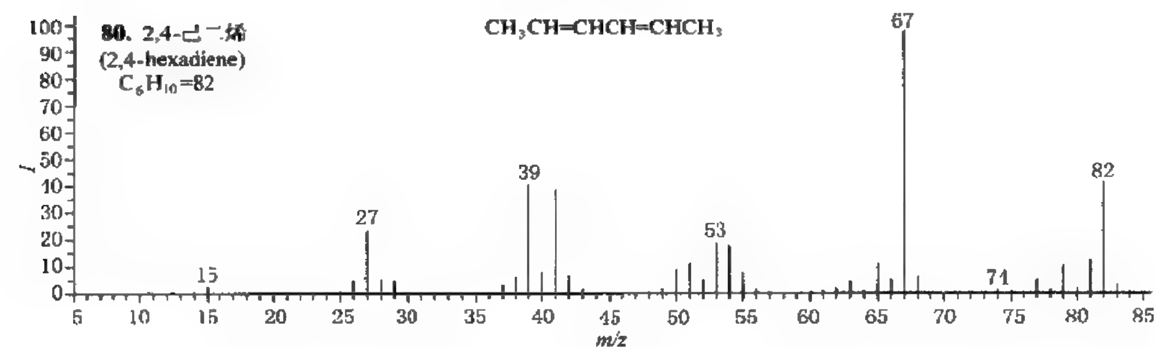

75. 2-庚烯 (2-heptene)
C7H14=98
CH3(CH2)3CH=CHCH3
41
56
69
98
77
83
m/z
I

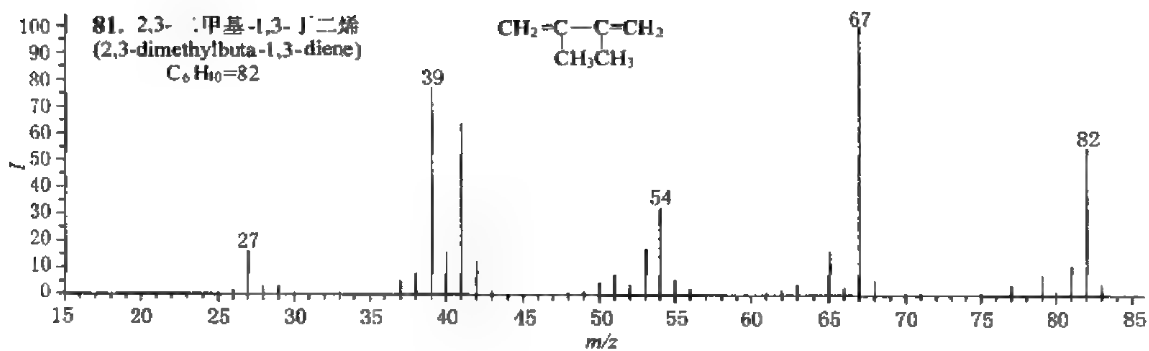

76. 4-甲基-1-己烯
(4-methyl-1-hexene)
C7H14=98
CH3CH2CHCH2CH=CH2
CH3
41
57
29
15
70
83
98
m/z
I

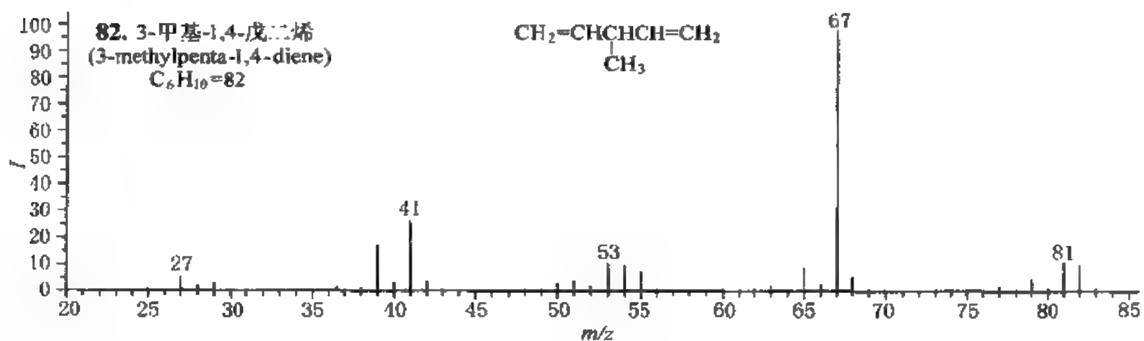

77. 2-辛烯
(2-octene)
$C_8H_{16}$=112
$CH_3(CH_2)_4CH{=}CHCH_3$
I
m/z
29
41
55
70
83
112

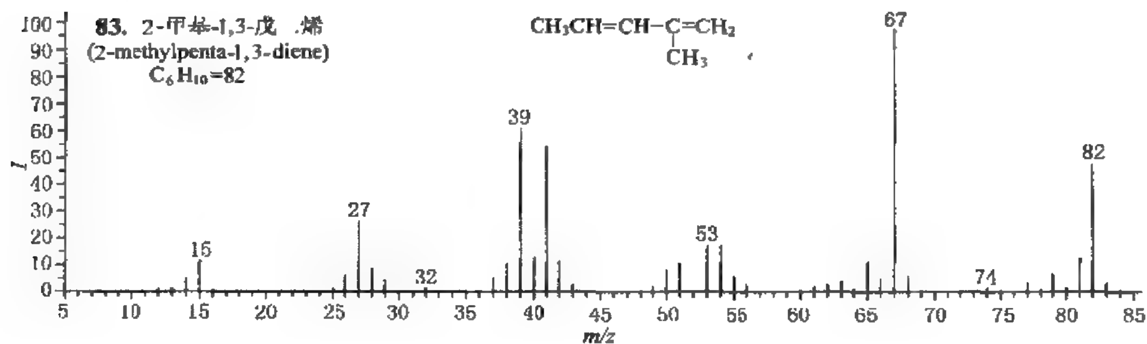

78. 3-辛烯
(3-octene)
$C_8H_{16}$=112
$CH_3(CH_2)_3CH{=}CHCH_2CH_3$
I
m/z
27
41
55
70
83
112

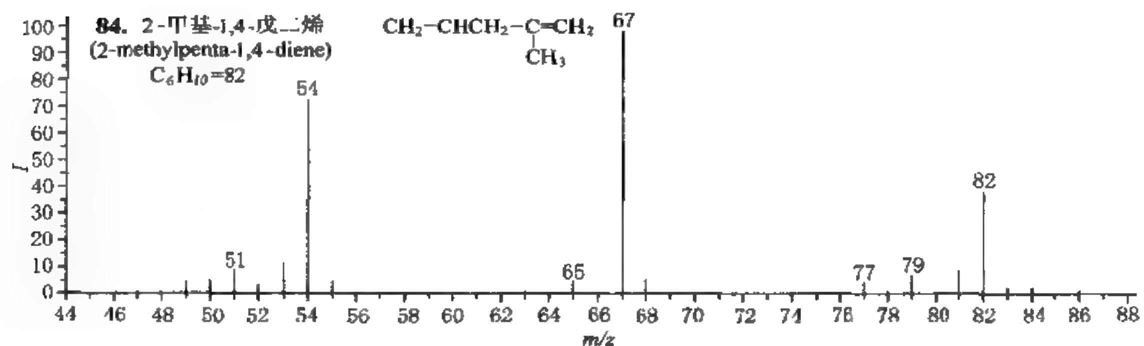

79. 1,3-丁二烯
(1,3-butadiene)
$C_4H_6$=54
$CH_2{=}CHCH{=}CH_2$
I
m/z
2
14
27
39
50
54

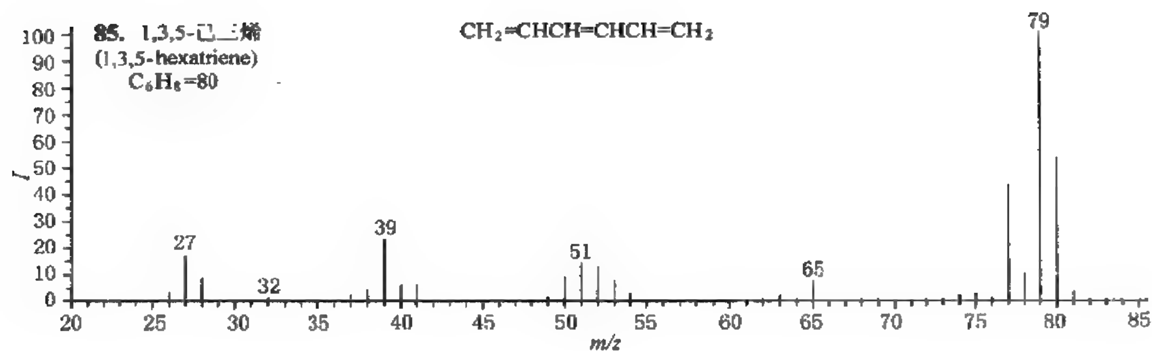

80. 2,4-己二烯
(2,4-hexadiene)
$C_6H_{10}$=82
$CH_3CH{=}CHCH{=}CHCH_3$
I
m/z
15
27
39
53
67
71
82

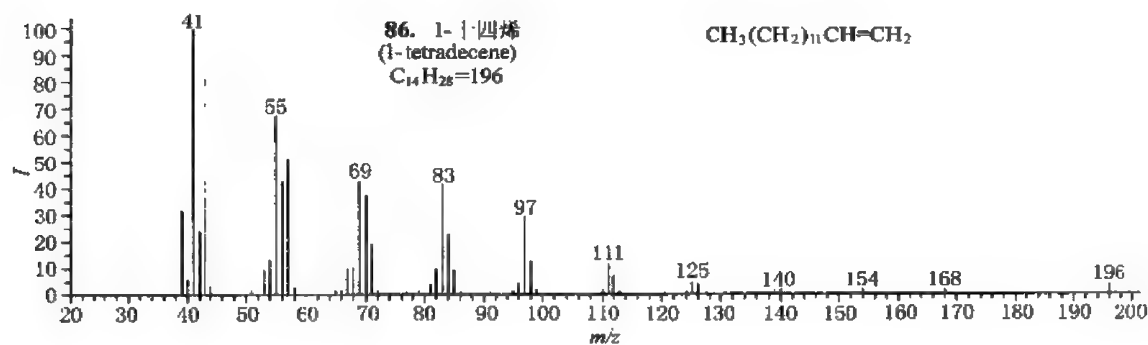

81. 2,3-二甲基-1,3-丁二烯
(2,3-dimethylbuta-1,3-diene)
$C_6H_{10}$=82
$CH_2$=C—C=$CH_2$
$CH_3CH_3$
27
39
54
67
82
I
m/z

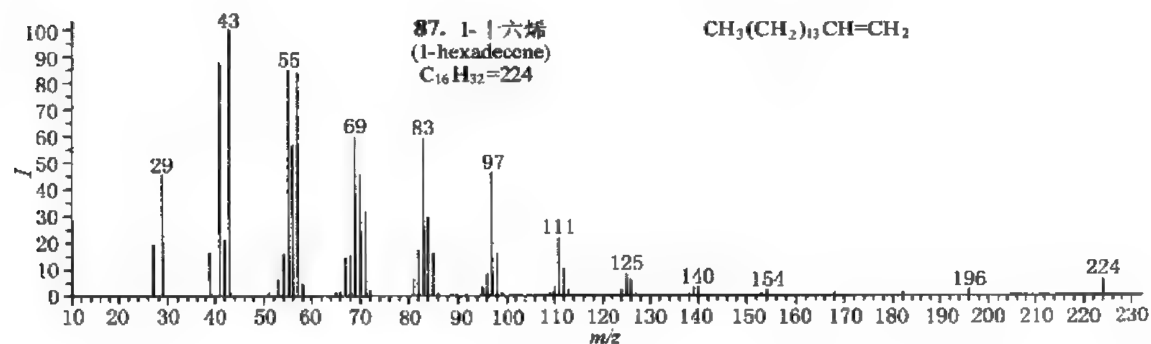

82. 3-甲基-1,4-戊二烯
(3-methylpenta-1,4-diene)
$C_6H_{10}$=82
$CH_2$=CHCHCH=$CH_2$
$CH_3$
27
41
53
67
81
I
m/z

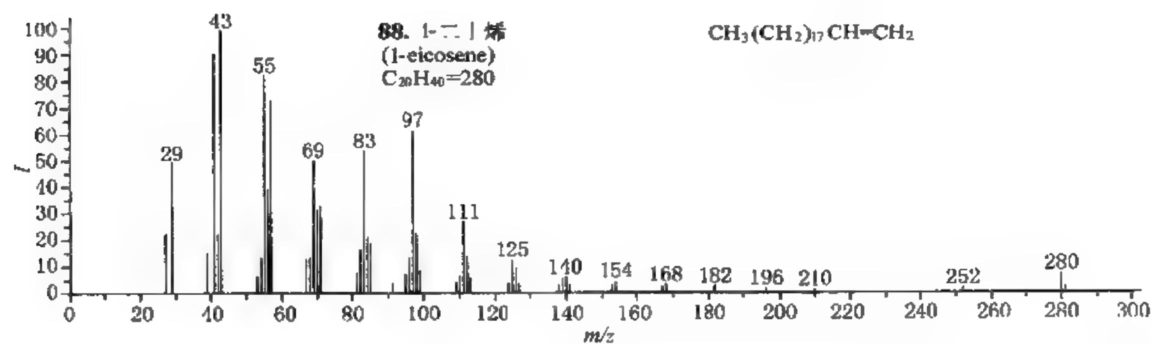

83. 2-甲基-1,3-戊二烯
(2-methylpenta-1,3-diene)
$C_6H_{10}$=82
$CH_3$CH=CH—C=$CH_2$
$CH_3$
15
27
32
39
53
67
74
82
I
m/z

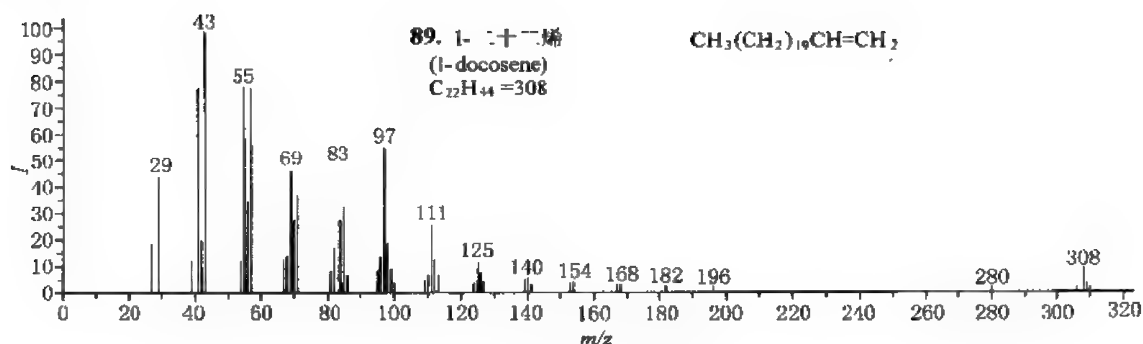

84. 2-甲基-1,4-戊二烯
(2-methylpenta-1,4-diene)
$C_6H_{10}$=82
$CH_2$—CHCH$_2$—C=$CH_2$
$CH_3$
51
54
65
67
77
79
82
I
m/z


85. 1,3,5-己三烯
(1,3,5-hexatriene)
$C_6H_8$=80
$CH_2$=CHCH=CHCH=$CH_2$
79
27
32
39
51
65
I
m/z


86. 1-十四烯
(1-tetradecene)
$C_{14}H_{28}$=196
$CH_3(CH_2)_{11}CH$=$CH_2$
41
55
69
83
97
111
125
140
154
168
196
I
m/z


87. 1-十六烯
(1-hexadecene)
$C_{16}H_{32}$=224
$CH_3(CH_2)_{13}CH$=$CH_2$
43
55
29
69
83
97
111
125
140
154
196
224
I
m/z


88. 1-二十烯
(1-eicosene)
$C_{20}H_{40}$=280
$CH_3(CH_2)_{17}CH$=$CH_2$
43
55
29
69
83
97
111
125
140
154
168
182
196
210
252
280
I
m/z




**89.** 1-二十二烯 (1-docosene) $C_{22}H_{44}=308$

## 五、环 烯 烃 类

1,2-二亚甲基环丁烷（90）的主要裂解是失氢和失去乙烯，而亚甲基环戊烷（91）的主要裂解是重排失去甲基。甲基或二甲基取代的环戊烯类都主要是失去甲基，取代基的位置用质谱不能区别。乙基取代物主要是失去乙基，用质谱同样不易辨认取代位置。

环戊二烯类的主要裂解是失氢和失乙炔。甲基环戊二烯类也主要是失去氢原子，失甲基较难。二甲基环戊二烯类才较易失去甲基，但离子内部要发生氢重排，以便形成稳定的烯丙结构。

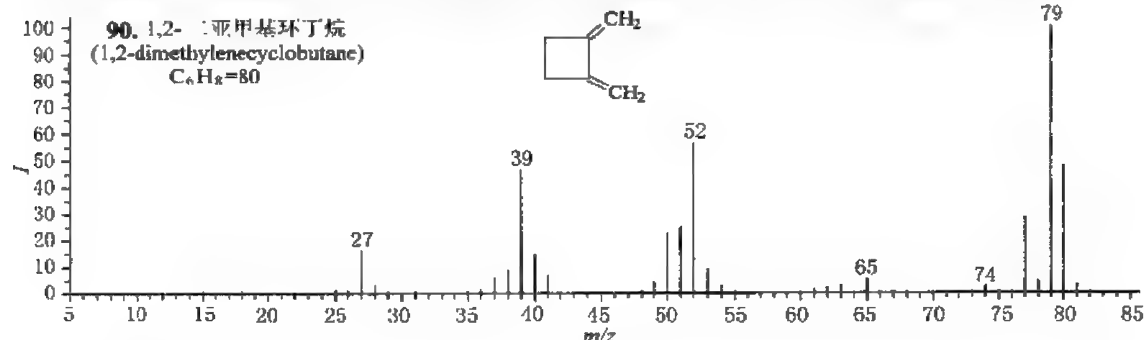
环己单烯类不论有无取代均易失去甲基或重排失去甲基，次要的裂解是进行 RDA 裂解，生成具有丁二烯结构的离子 $m/z$ 54 或其同系离子 $m/z$ 68。

环己二烯类主要是失氢，甲基环己二烯主要是失甲基，异构体亦不易用质谱区别。

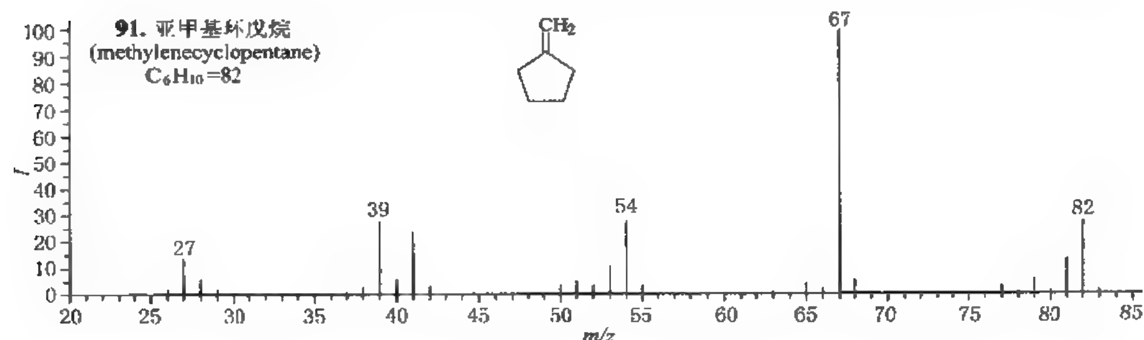
环庚单烯既能失甲基，也能失去乙烯、乙基、丙烯基和丙烯，裂解的任意性较大。环庚二烯类则只能失去甲基，环庚三烯则主要是失氢，生成稳定的䓬鎓离子（tropylium ion）。

环-1,5-辛二烯（116）的主要裂解是两个双键的双 β-裂解，得主要离子 $m/z$ 54。

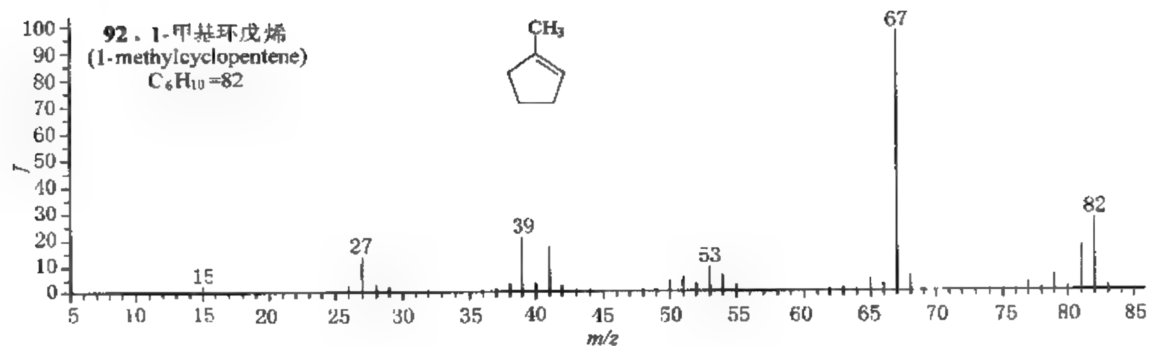
茚本身的主要裂解是失氢，甲基取代的茚类则能失去甲基，其他裂解均很弱。

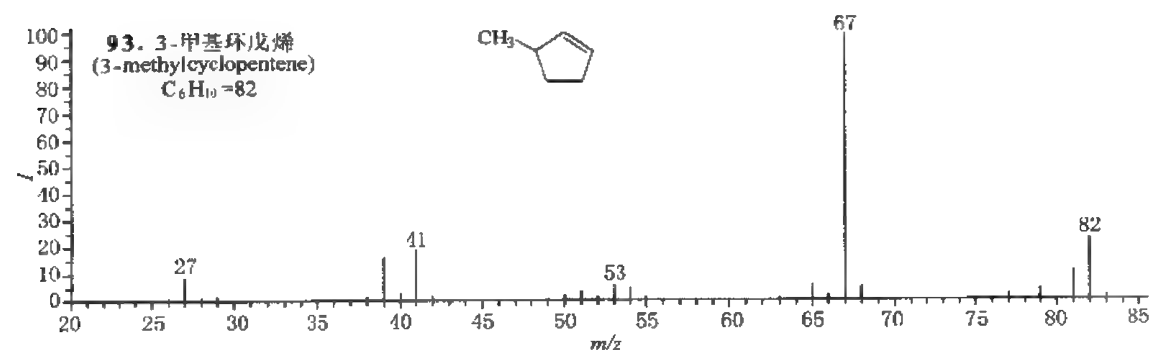


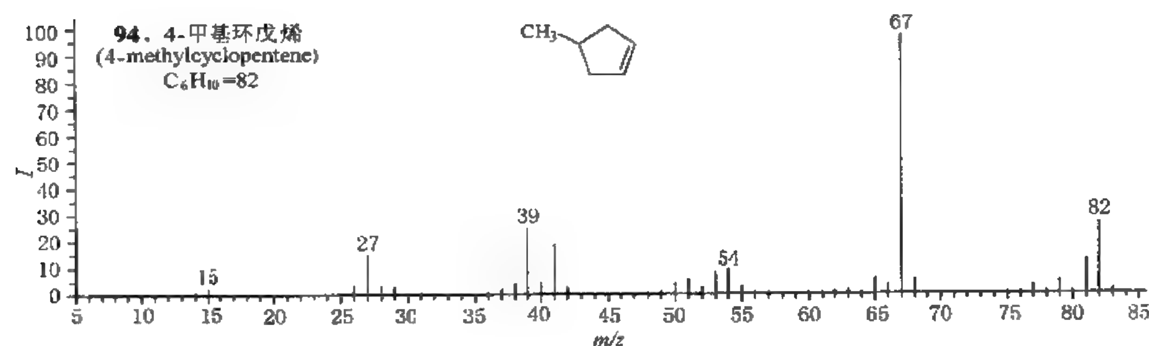
**90.** 1,2-二亚甲基环丁烷 (1,2-dimethylenecyclobutane) $C_6H_8=80$

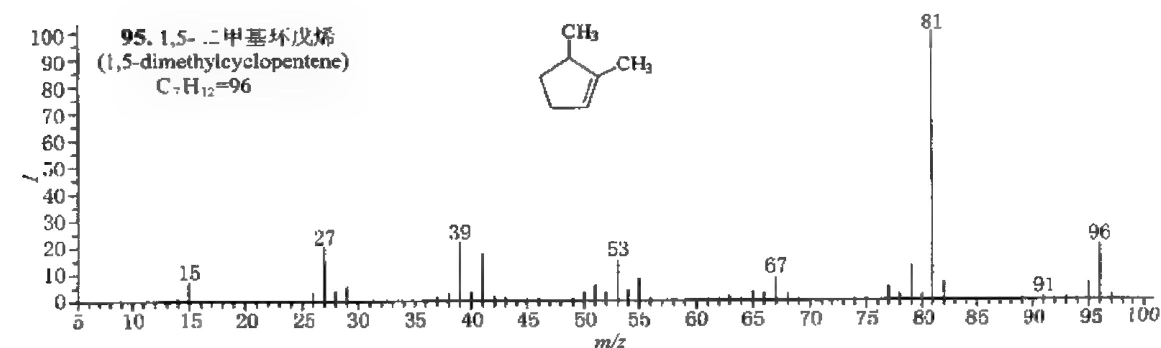


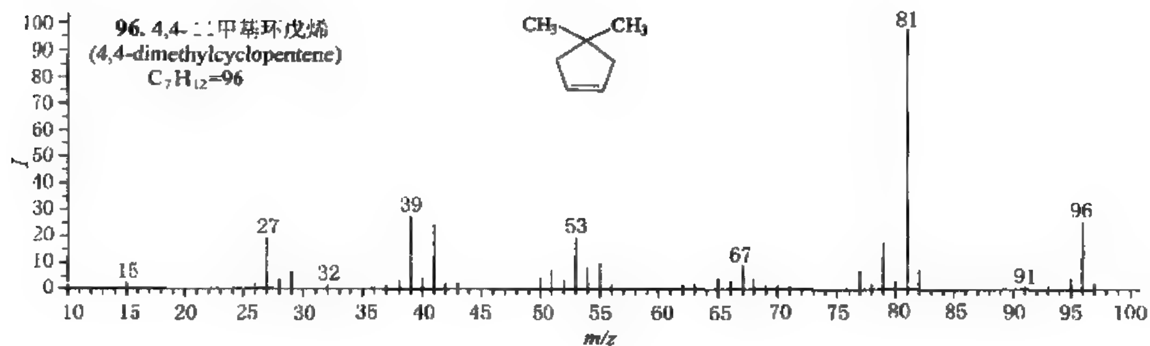
**91.** 亚甲基环戊烷 (methylenecyclopentane) $C_6H_{10}=82$

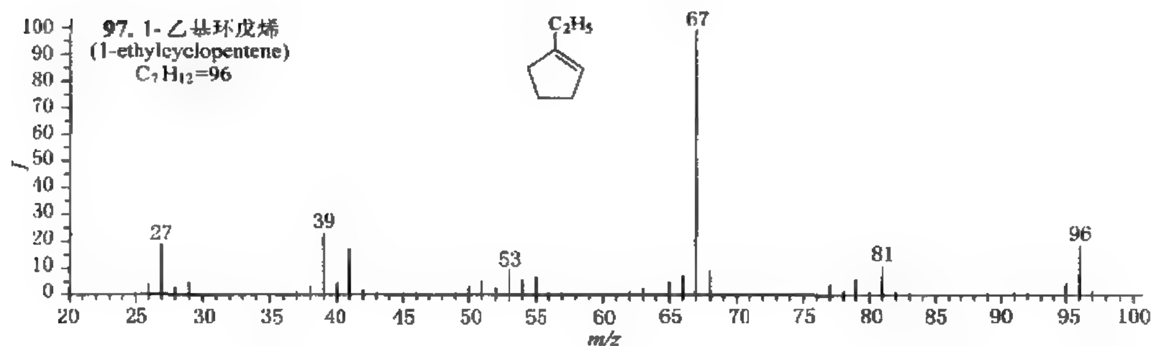

92. 1-甲基环戊烯
(1-methylcyclopentene)
C₆H₁₀=82
CH₃
67
82
39
27
53
15
I
m/z

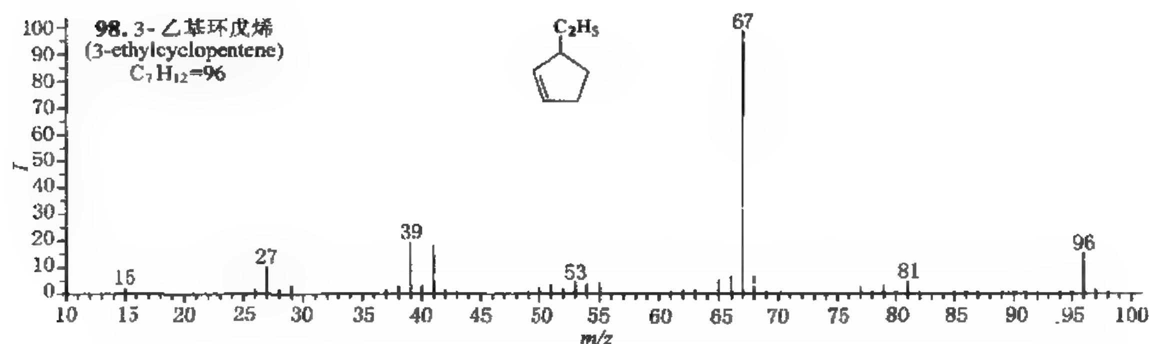

93. 3-甲基环戊烯
(3-methylcyclopentene)
C₆H₁₀=82
CH₃
67
82
41
27
53
I
m/z

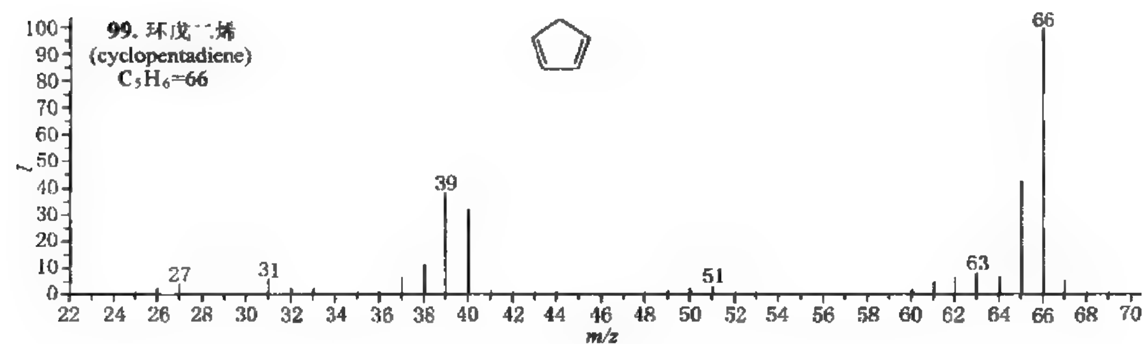

94. 4-甲基环戊烯
(4-methylcyclopentene)
C₆H₁₀=82
CH₃
67
82
39
27
54
15
I
m/z

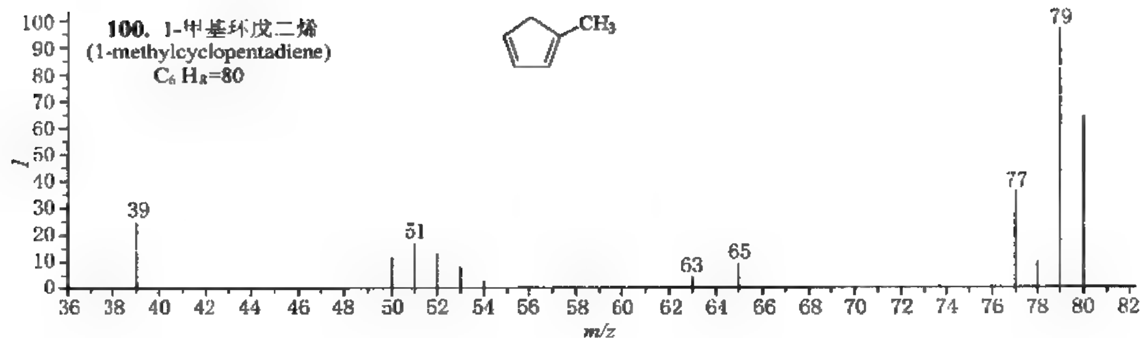

95. 1,5-二甲基环戊烯
(1,5-dimethylcyclopentene)
C₇H₁₂=96
CH₃
CH₃
81
96
39
27
53
67
15
91
I
m/z

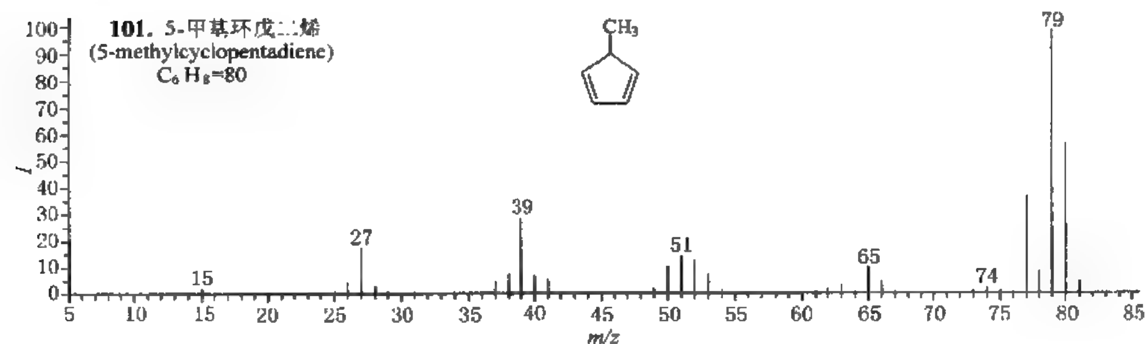

96. 4,4-二甲基环戊烯
(4,4-dimethylcyclopentene)
$C_7H_{12}$=96
CH3
CH3
I
m/z
81
39
27
53
96
67
15
32
91

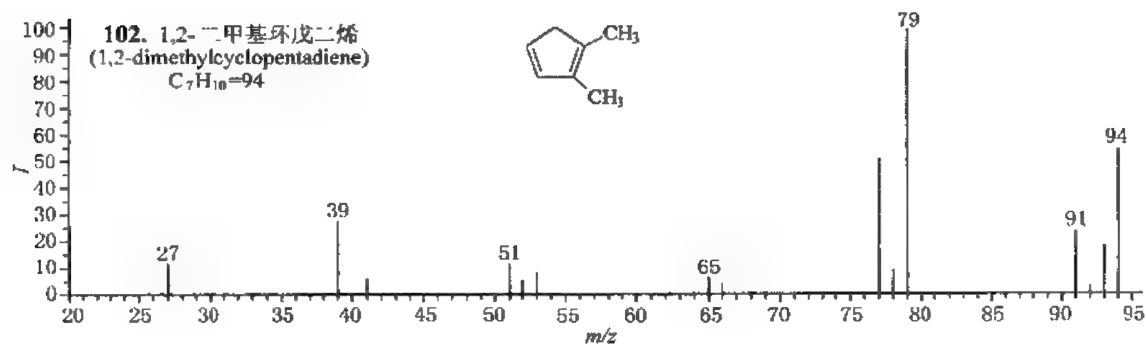

97. 1-乙基环戊烯
(1-ethylcyclopentene)
$C_7H_{12}$=96
C2H5
I
m/z
67
39
27
96
81
53

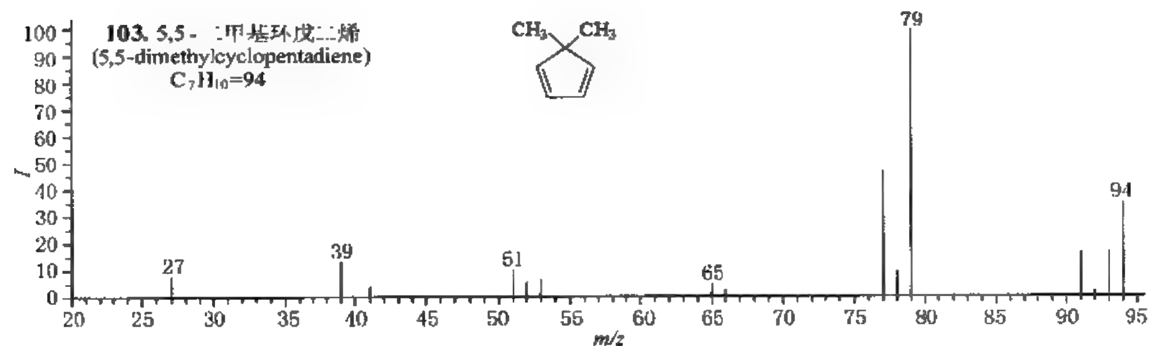

98. 3-乙基环戊烯
(3-ethylcyclopentene)
$C_7H_{12}$=96
C2H5
I
m/z
67
39
27
96
81
53
15

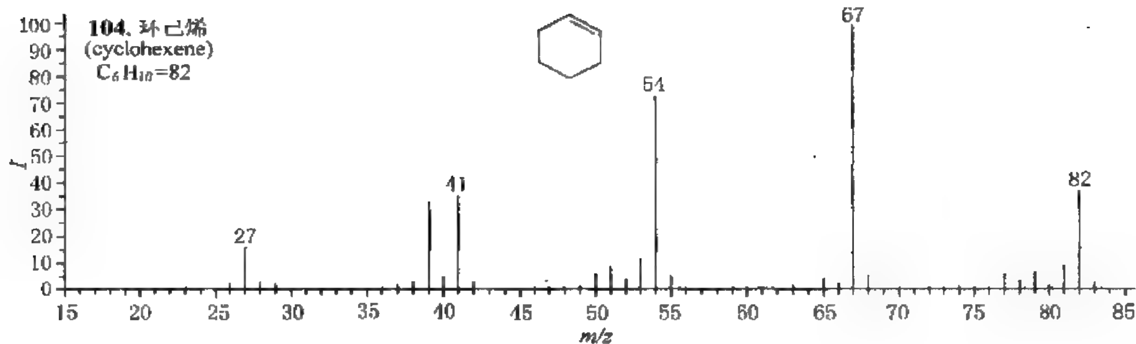

99. 环戊二烯
(cyclopentadiene)
$C_5H_6$=66
I
m/z
66
39
63
27
31
51

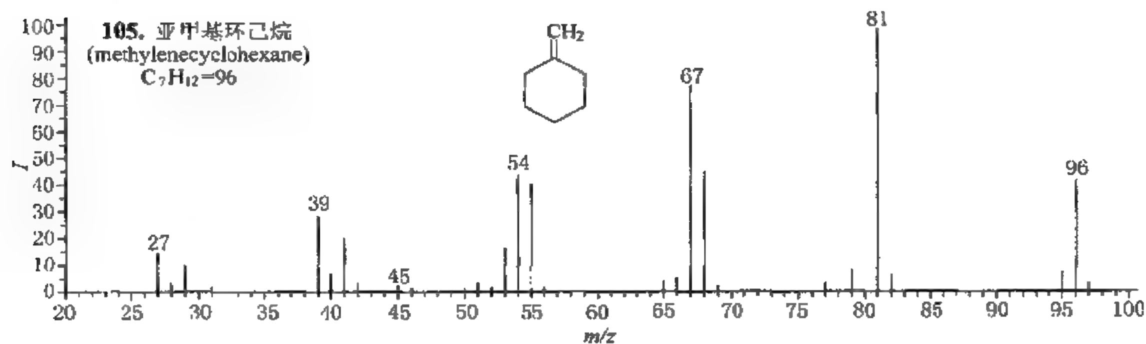

100. 1-甲基环戊二烯
(1-methylcyclopentadiene)
C₆H₈=80
CH₃
I
m/z
39
51
63
65
77
79

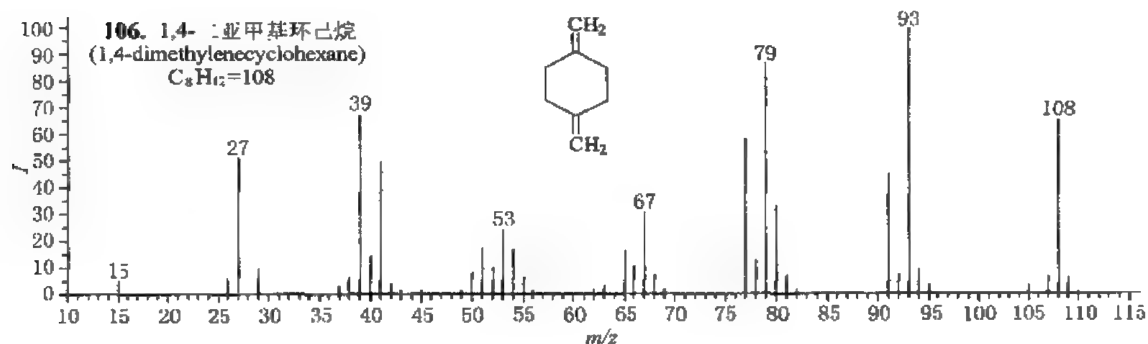

101. 5-甲基环戊二烯
(5-methylcyclopentadiene)
C₆H₈=80
CH₃
I
m/z
15
27
39
51
65
74
79

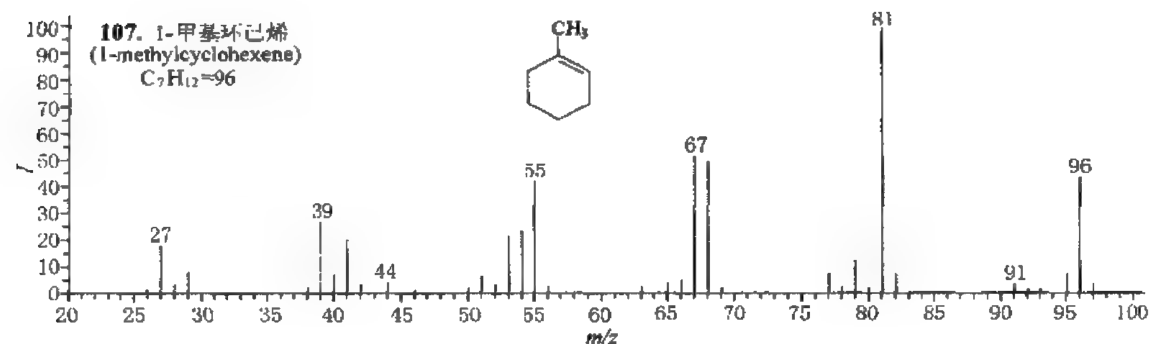

102. 1,2-二甲基环戊二烯
(1,2-dimethylcyclopentadiene)
C₇H₁₀=94
CH₃
CH₃
I
m/z
27
39
51
65
79
91
94

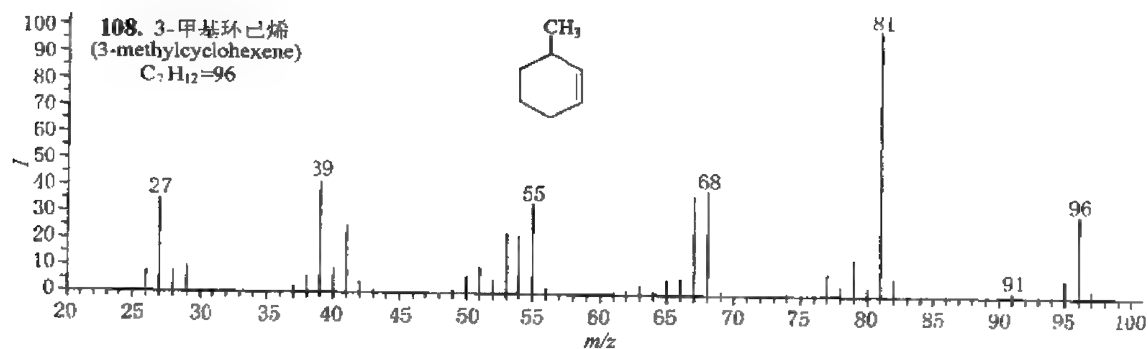

103. 5,5-二甲基环戊二烯
(5,5-dimethylcyclopentadiene)
C₇H₁₀=94
CH₃
CH₃
I
m/z
27
39
51
65
79
94

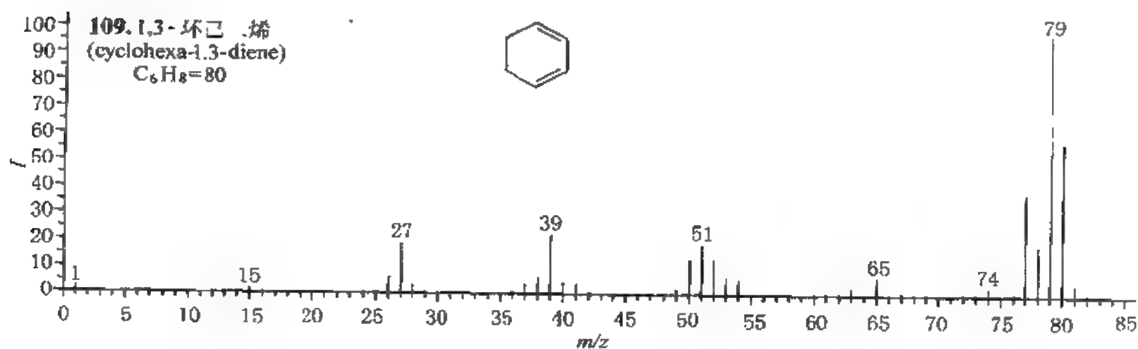

**104.** 环己烯
(cyclohexene)
$C_6H_{10}$=82
I
m/z

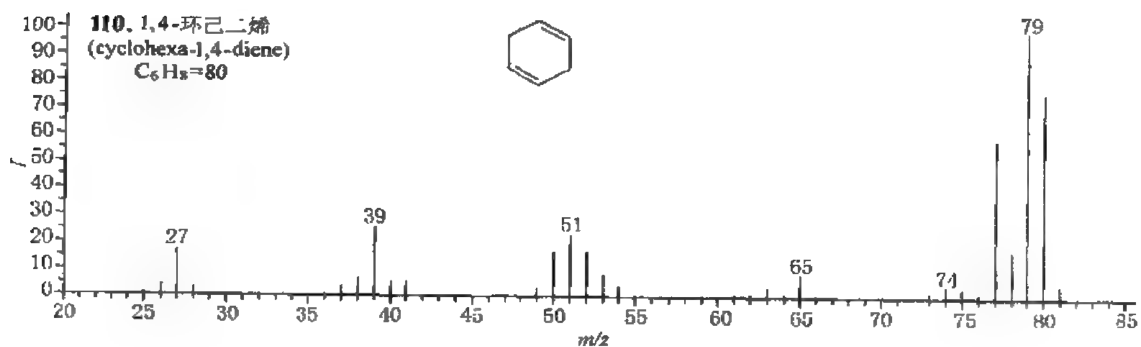

**105.** 亚甲基环己烷
(methylenecyclohexane)
$C_7H_{12}$=96
$CH_2$
I
m/z

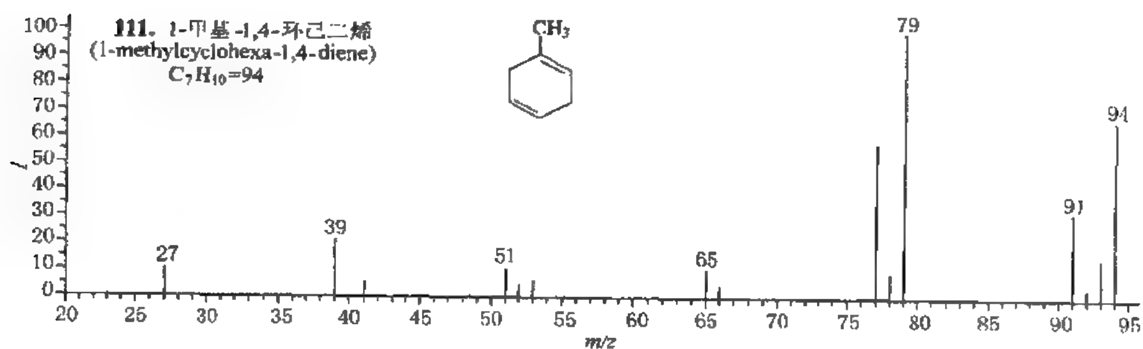

**106.** 1,4-二亚甲基环己烷
(1,4-dimethylenecyclohexane)
$C_8H_{12}$=108
$CH_2$
$CH_2$
I
m/z

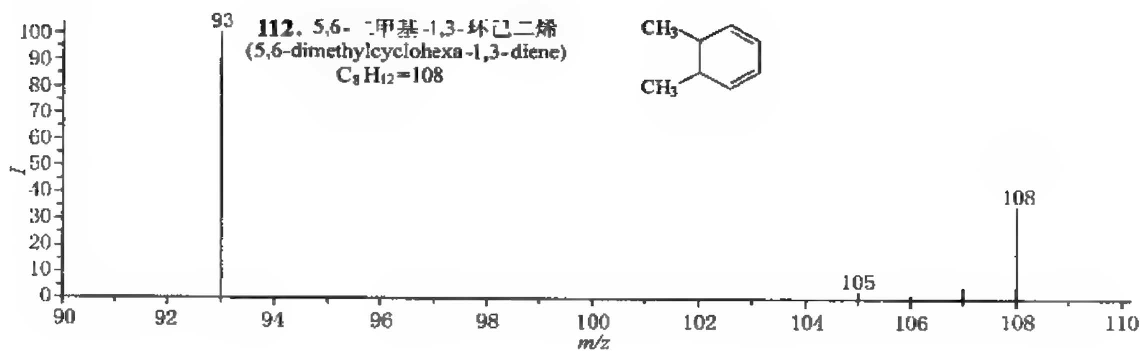

**107.** 1-甲基环己烯
(1-methylcyclohexene)
$C_7H_{12}$=96
$CH_3$
I
m/z

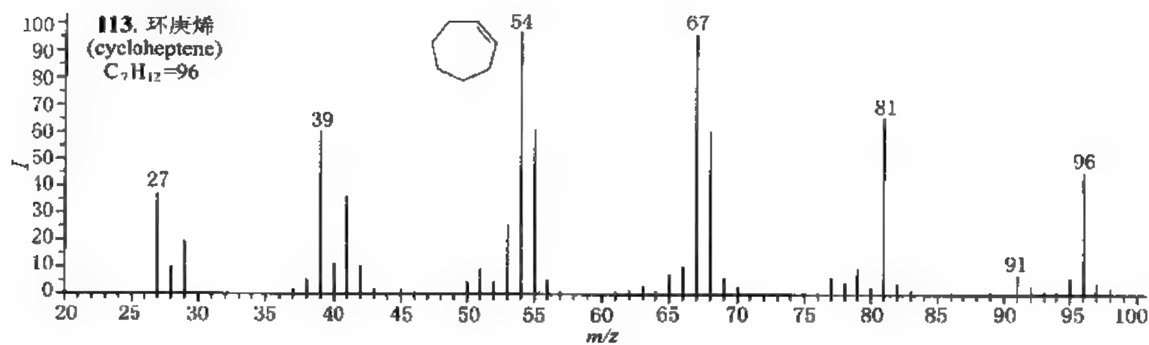

108. 3-甲基环己烯
(3-methylcyclohexene)
$C_7H_{12}$=96
$CH_3$
27
39
55
68
81
91
96
I
m/z

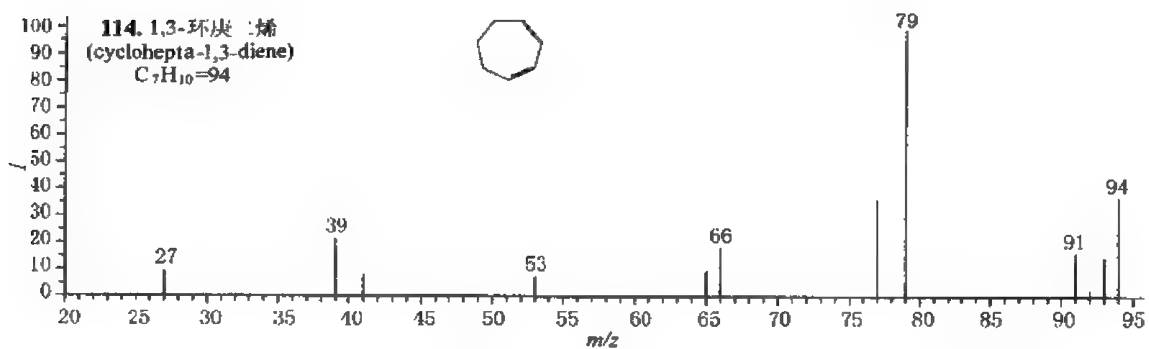

109. 1,3-环己二烯
(cyclohexa-1,3-diene)
$C_6H_8$=80
1
15
27
39
51
65
74
79
I
m/z

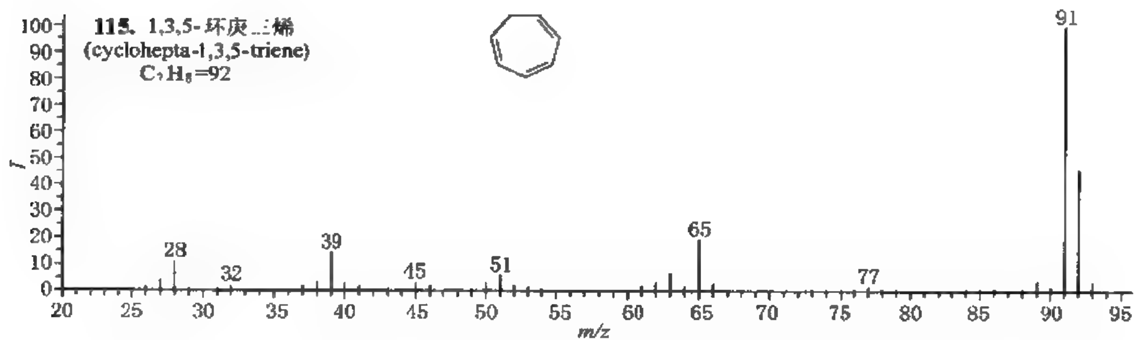

110. 1,4-环己二烯
(cyclohexa-1,4-diene)
$C_6H_8$=80
27
39
51
65
74
79
I
m/z

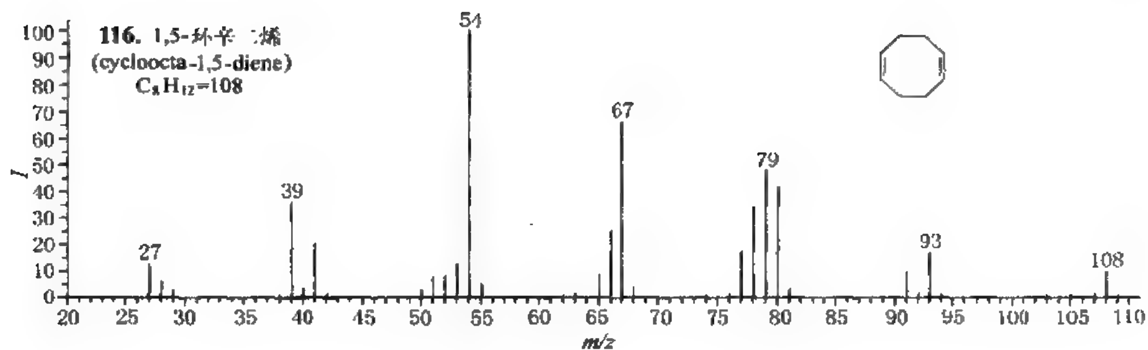

111. 1-甲基-1,4-环己二烯
(1-methylcyclohexa-1,4-diene)
$C_7H_{10}$=94
$CH_3$
27
39
51
65
79
91
94
I
m/z

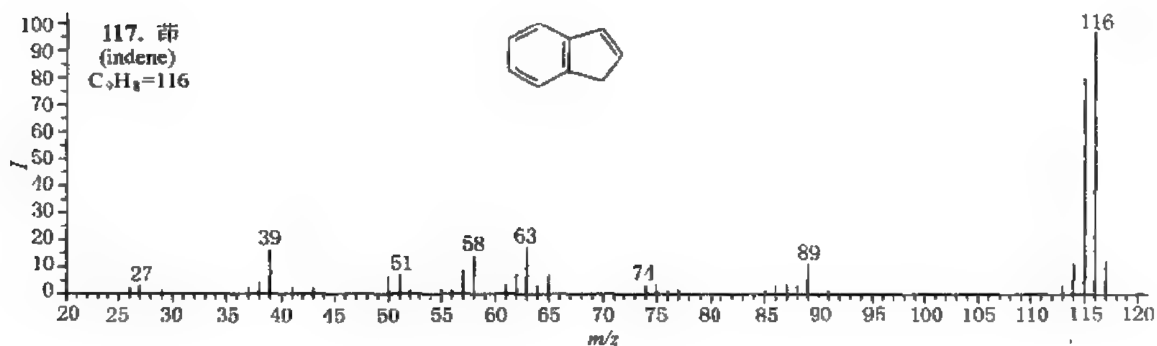

112. 5,6-二甲基-1,3-环己二烯
(5,6-dimethylcyclohexa-1,3-diene)
$C_8H_{12}$=108
CH3
CH3
I
m/z

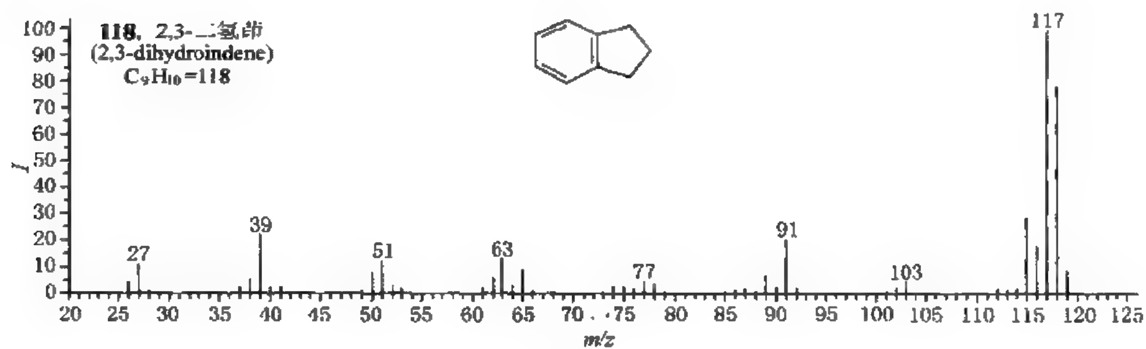

113. 环庚烯
(cycloheptene)
$C_7H_{12}$=96
I
m/z

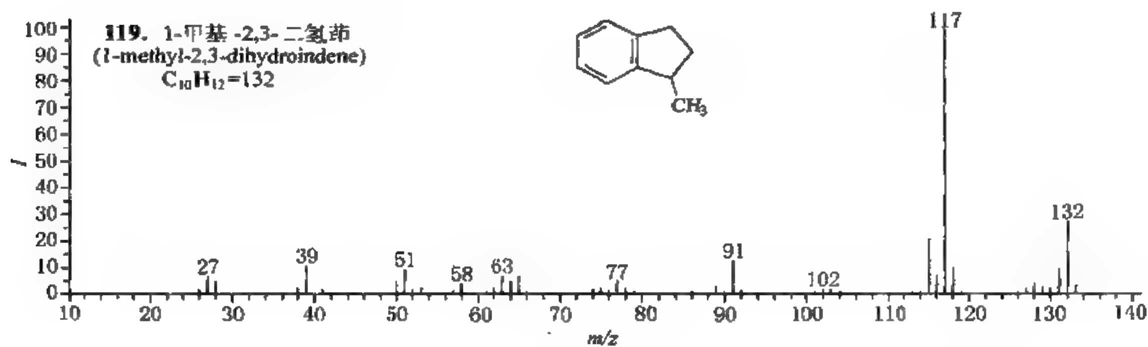

114. 1,3-环庚二烯
(cyclohepta-1,3-diene)
$C_7H_{10}$=94
I
m/z

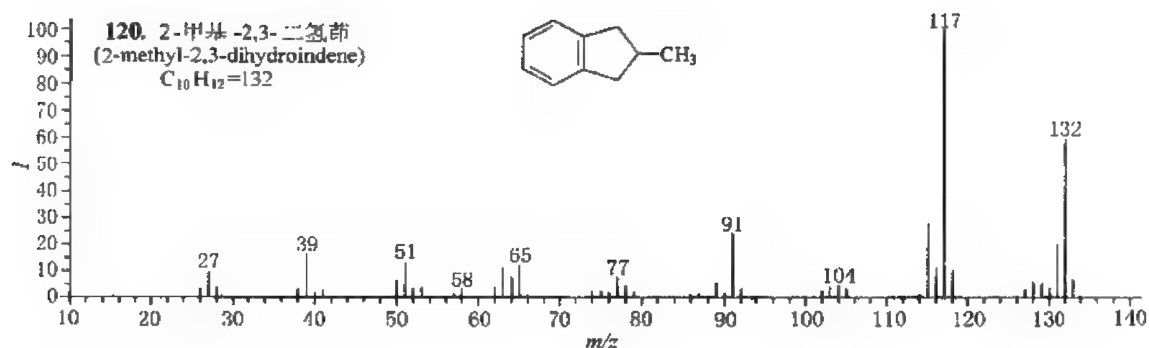

115. 1,3,5-环庚三烯
(cyclohepta-1,3,5-triene)
$C_7H_8$=92
I
m/z

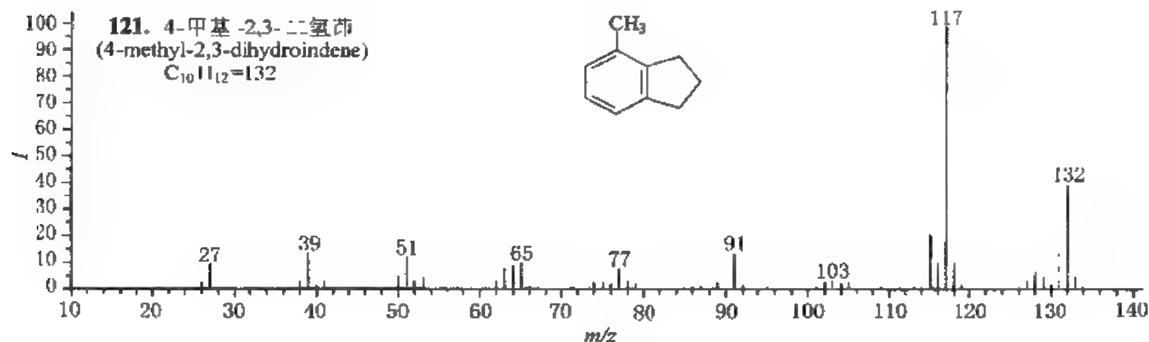

116. 1,5-环辛二烯
(cycloocta-1,5-diene)
$C_8H_{12}$=108
I
m/z

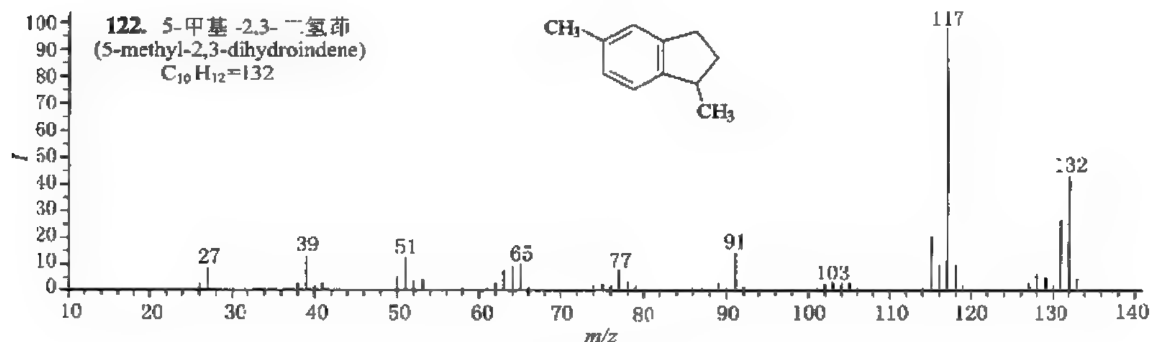

117. 茚
(indene)
$C_9H_8$=116
I
m/z


118. 2,3-二氢茚
(2,3-dihydroindene)
$C_9H_{10}$=118
I
m/z


119. 1-甲基-2,3-二氢茚
(1-methyl-2,3-dihydroindene)
$C_{10}H_{12}$=132
CH₃
I
m/z

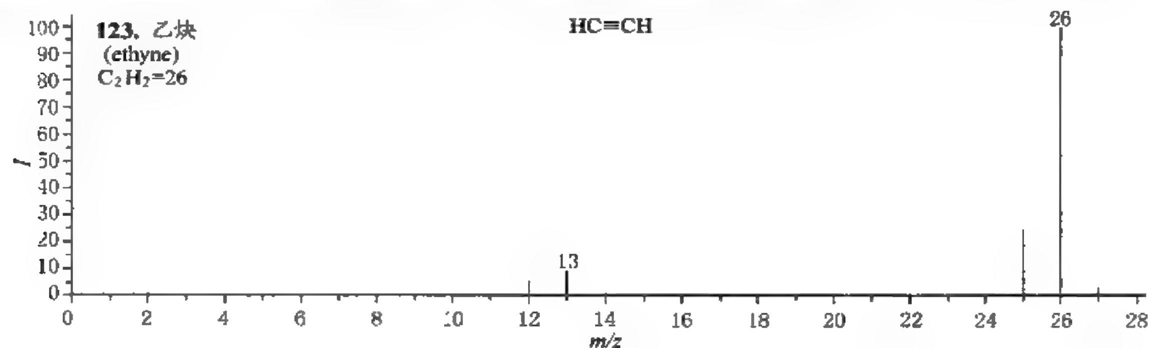


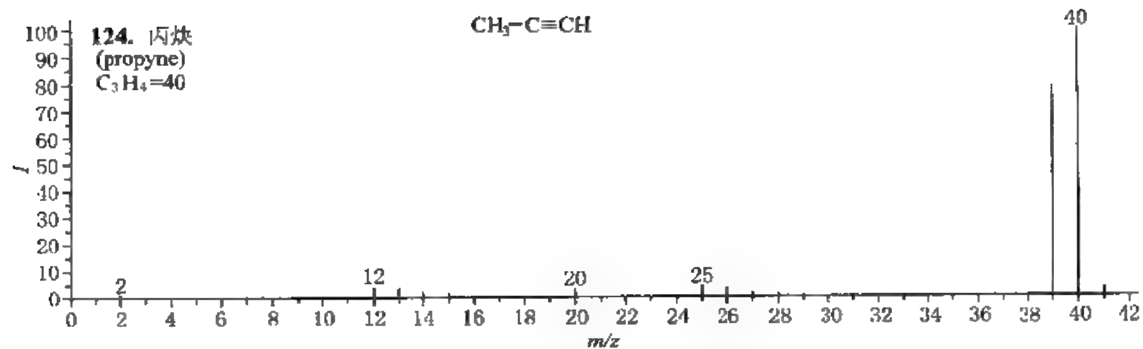



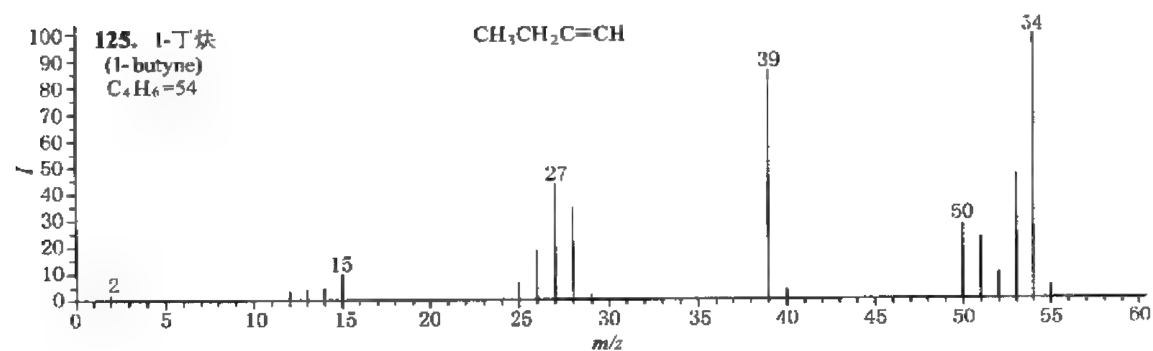



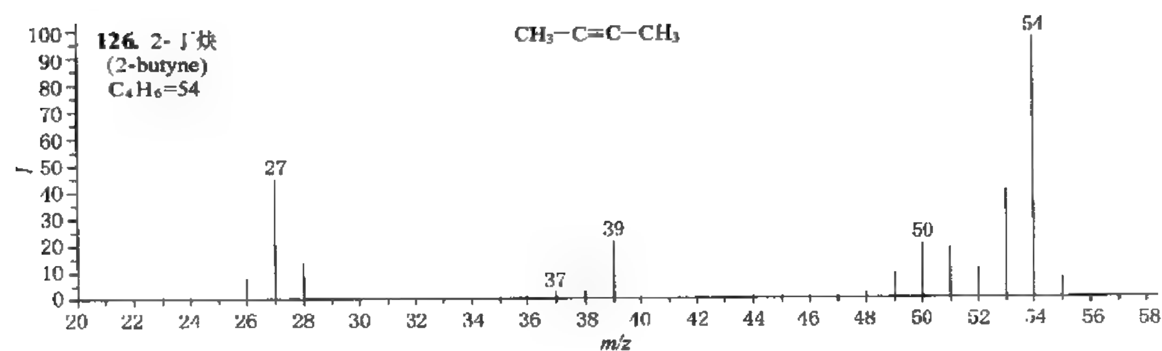

## 六、炔脂肪烃类

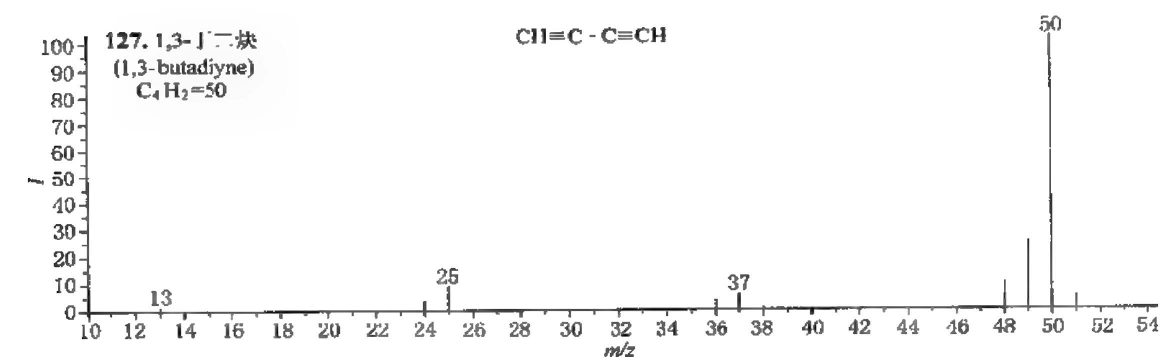
乙炔（123）的主要裂解是失氢，丙炔（124）以上的化合物能炔丙裂解失氢、甲基或乙基等，戊炔（128）以上的化合物可以进行麦氏重排裂解产生离子 $m/z$ 40。

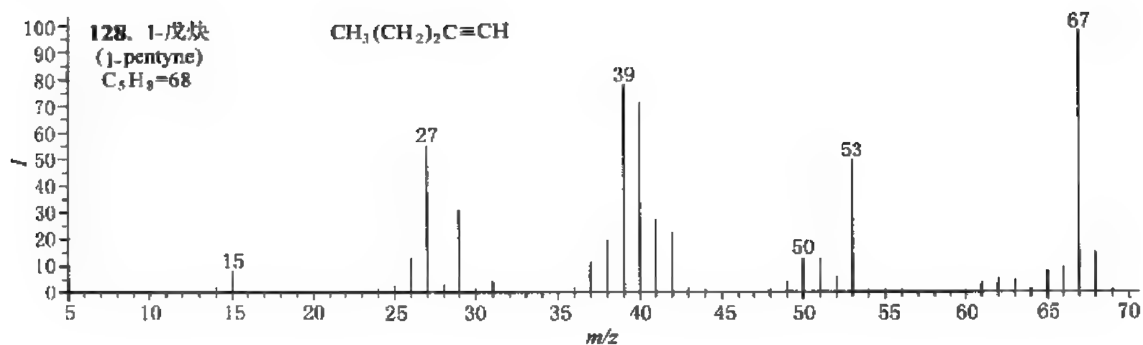


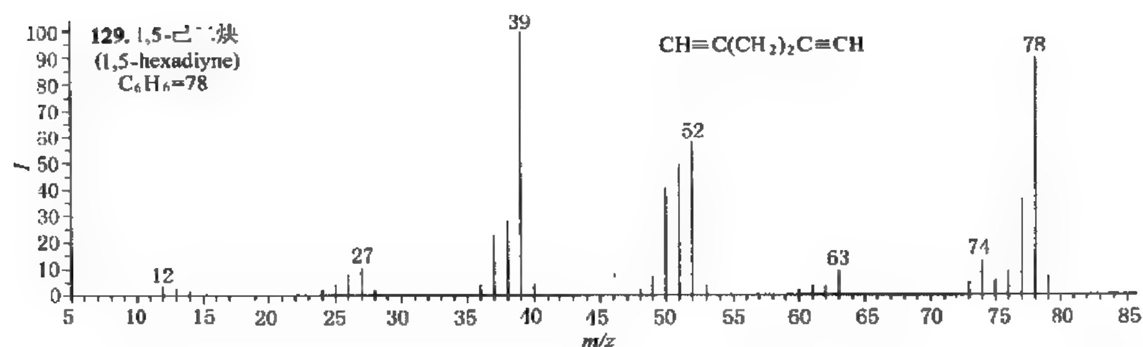

124. 丙炔
(propyne)
$C_3H_4$=40
$CH_3-C\equiv CH$
I
m/z

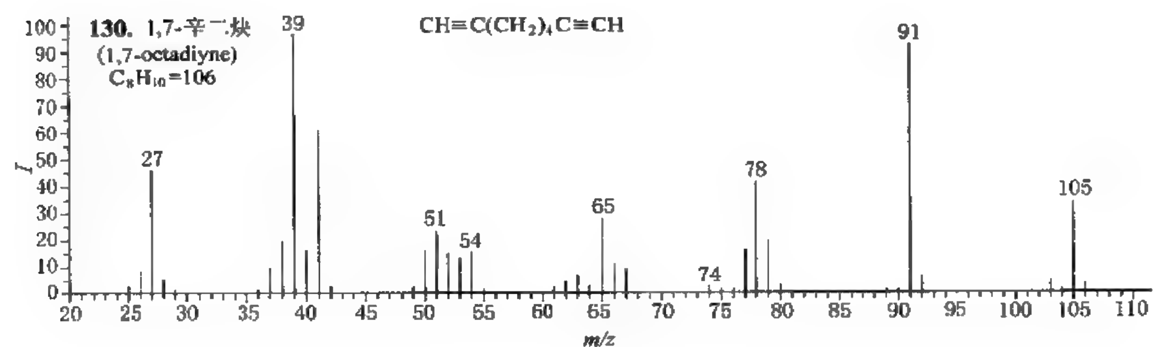

125. 1-丁炔
(1-butyne)
$C_4H_6$=54
$CH_3CH_2C\equiv CH$
I
m/z


126. 2-丁炔
(2-butyne)
$C_4H_6$=54
$CH_3-C\equiv C-CH_3$
I
m/z


127. 1,3-丁二炔
(1,3-butadiyne)
$C_4H_2$=50
$CH\equiv C-C\equiv CH$
I
m/z




## 七、芳香烃类

1. 苯和烃基苯类

苯（131）本身的分子离子 $m/z$ 78 是基峰，其不强的裂解是失去氢和乙炔，分别得离子 $m/z$ 77 和 52。甲苯（132）的裂解类似于苯的，也是失氢和乙炔。各种多甲基取代苯类的分子离子有中等强度，主要裂解都是失氢和失甲基，失氢和失甲基后可能重排氢原子形成草鎓离子。乙基苯（142）和 3 个甲基乙基苯位置异构体（143～145）的主要裂解是苄基裂解失去乙基上的甲基，得基峰 M－15 离子。3 个二乙基苯异构体（146～148）的主要裂解是失去甲基和乙基，失去乙基的离子在邻位异构体中最强，间位异构体

居中，对位异构体最弱，这可能与空间障碍有关，因而可用质谱区别之。3个三乙基苯（149～150）和六乙基苯（151）的主要裂解也是失去甲基和乙基，还有些其他裂解。位置异构不易用质谱区别。一般来说，甲基苯类的分子离子比乙基苯类的强得多，前者有50%的相对丰度，后者有20%的相对丰度。丙基苯（152）的主要裂解是失去乙基，而各种异丙基取代苯类（153～155）仍然是失去甲基，分子离子的相对丰度仍是20%上下。正丁基苯（156）和异丁基苯（157）的主要裂解是失去丙基或异丙基，但又增加了麦氏重排裂解，两种裂解分别得离子 $m/z$ 91 和 92。三正丁基苯（158）的主要裂解是麦氏重排裂解，得基峰 $m/z$ 204。叔丁基苯（159）则仍然是失去甲基，另能重排失去丙基，但不能进行麦氏重排裂解。正戊基苯（160）和正己基苯（161）的裂解类似于正丁基苯的，苄基裂解得基峰 $m/z$ 91，麦氏重排裂解得离子 $m/z$ 92，后者有所增强。

乙烯基苯（162）的主要裂解是失氢和重排失去乙炔，也可以失去乙烯基。二乙烯基苯（163）也是失氢，但能重排失去甲基。乙炔基苯（164）则是失去乙炔，得炔苯离子 $m/z$ 76 的中强峰。

2. 萘及甲基萘类

萘（165）的分子离子 $m/z$ 128 是基峰，基本上没有甚么裂解。一甲基萘类（166，167）的分子离子仍是基峰，但有强烈的 M－1 裂解，并再失去乙炔。多甲基取代萘类（168～172）主要是失去甲基，然后重排成苯并䓬鎓离子。

3. 多氢萘和甲基多氢萘类

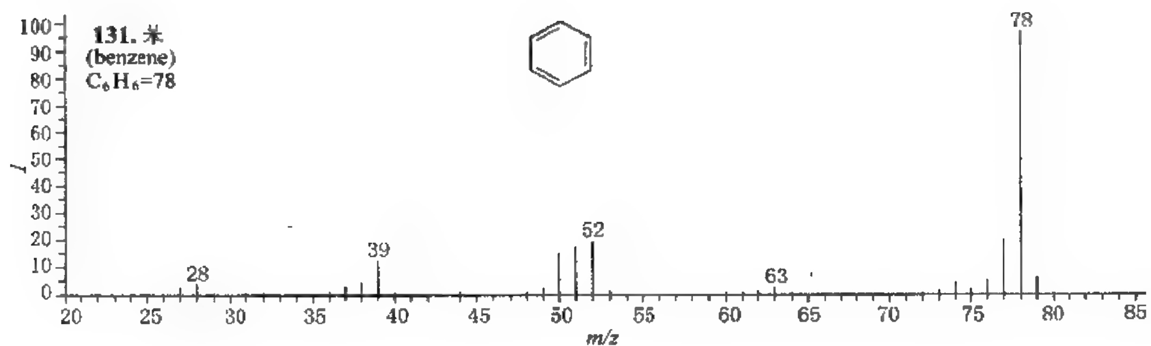
1,2-二氢萘（173）的主要裂解是失氢和重排失甲基，1,2,3,4-四氢萘（174）的主要裂解是能进行环己烯环的 RDA 裂解失去乙烯得 M－28 离子 $m/z$ 104，重排失去丙烯基得到离子 $m/z$ 91的裂解也能进行，但不很强烈。两个十氢萘异构体（175，176）的裂解很相似，主要是重排失去乙基、丙烯、丙基、丁烯、丁基、戊烯及戊基等，裂解的任意性很大，这是由于它们缺乏定向裂解中心和次级定向裂解中心之故。甲基取代的 1,2-二氢萘类（177～179）主要是失去甲基，并能内部重排再失一氢得稳定的萘分子离子 $m/z$ 128。单甲基和二甲基取代的 1,2,3,4-四氢萘类（180～184）因甲基取代位置不同主要裂解也不同。例如 2-甲基和 2,3 二甲基取代者的主要裂解是环己烯环的 RDA 裂解失去丙烯和丁烯得基峰 $m/z$ 104；6-甲基取代者主要是失去甲基，RDA 裂解降为其次；1,5-和 1,4-二甲基取代者 RDA 裂解更弱，主要裂解是苄基裂解失去甲基。

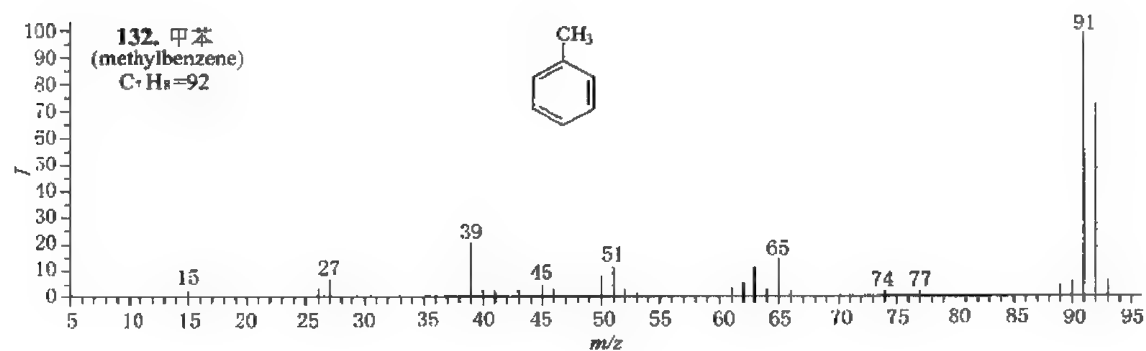
4. 联苯类

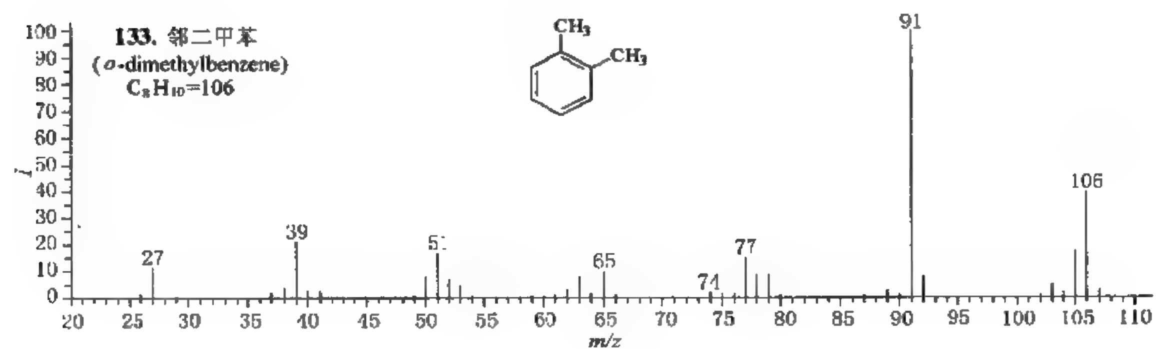
二联苯（185）的分子离子是基峰，较弱的裂解是失去乙炔和四元环的裂解生成炔苯离子，分别得离子 $m/z$ 126 和 76。联苯（186）的裂解是生成苯基离子 $m/z$ 77，再失氢也得炔苯离子 $m/z$ 76。3个甲基取代的联苯异构体（187～189）的主要裂解是失氢和失甲基，彼此不易用质谱区别。二苯甲烷（190）也是失氢，失甲基必须经过重排。1,2-二苯乙烷（191）进行双苄基裂解得基峰 $m/z$ 91，1,2-二苯乙烯（192）则不能进行这样的裂解。3个三联苯异构体（193～195）的分子离子都是基峰，裂解较难，芴（196）亦如此。四苯甲烷（197）能连续失去两个苯基生成基峰 $m/z$ 243 和芴的分子离子 $m/z$ 166，再失一氢得次强离子 $m/z$ 165。

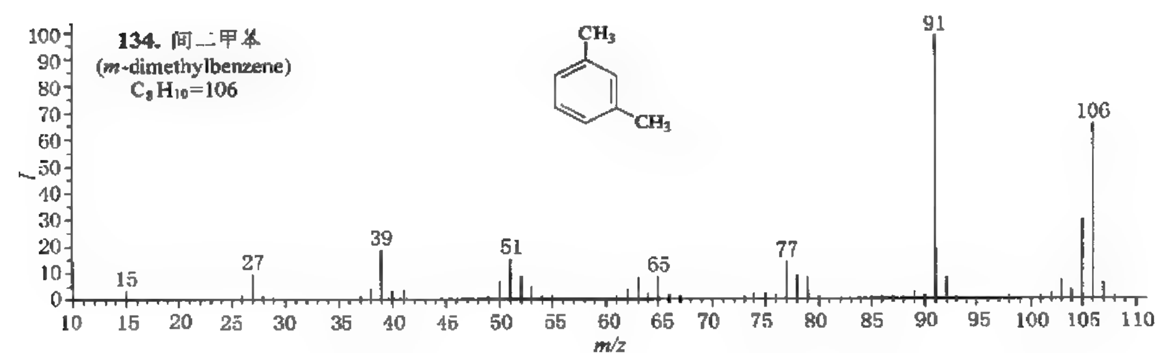
5. 稠环类

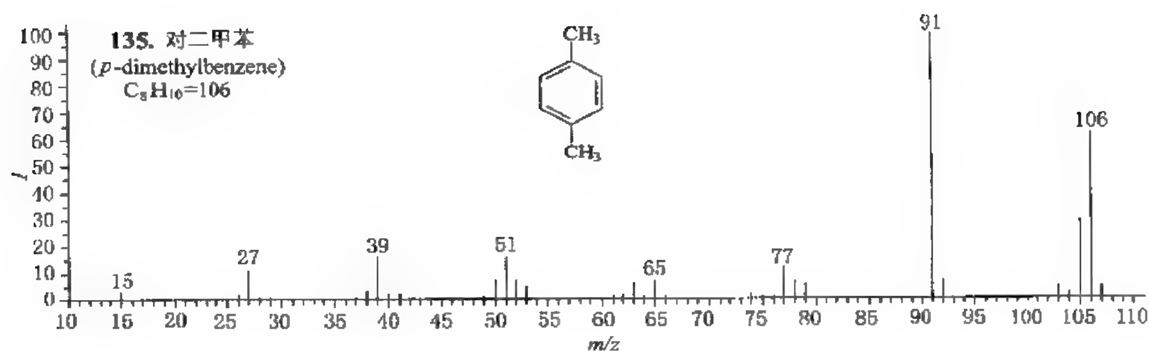
稠环芳香烃类的分子离子都是基峰，裂解很少，失去乙炔和乙烯的裂解很弱，都出现双电荷分子离子，且较强。


131. 苯
(benzene)
C₆H₆=78
78
52
39
28
63
m/z
I

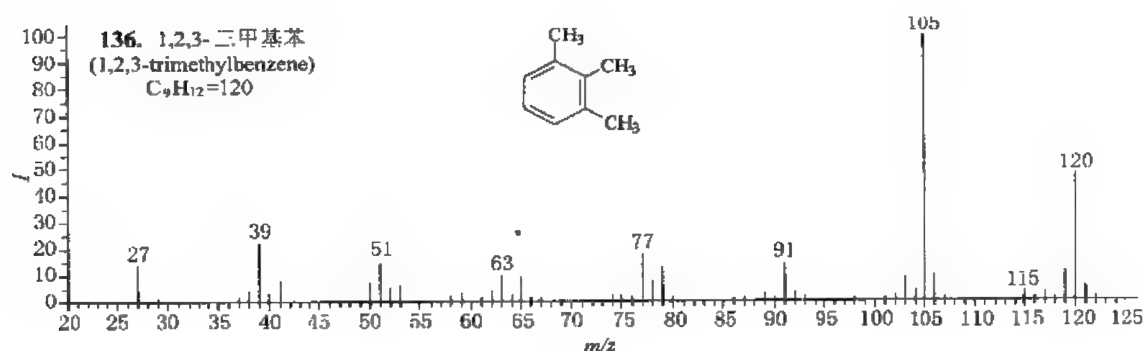

132. 甲苯
(methylbenzene)
C₇H₈=92
CH₃
91
39
65
51
27
45
15
74
77
m/z
I


133. 邻二甲苯
(o-dimethylbenzene)
C₈H₁₀=106
CH₃
CH₃
91
106
39
51
27
65
77
74
m/z
I

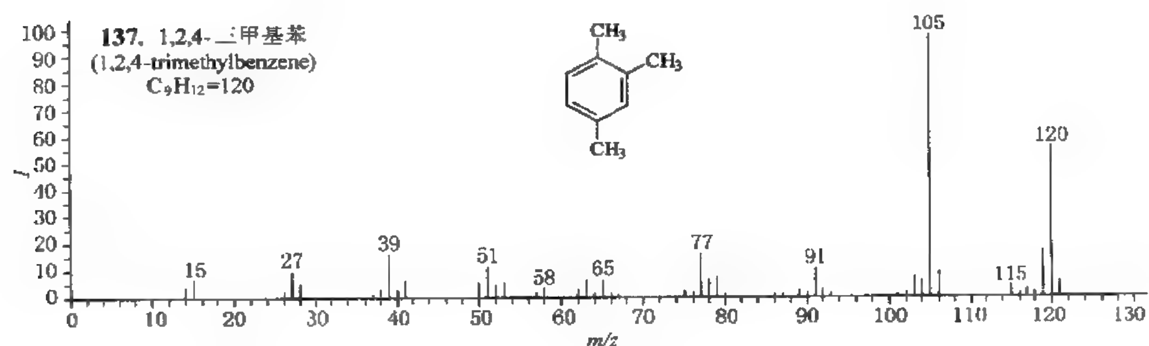

134. 间二甲苯
(m-dimethylbenzene)
C₈H₁₀=106
CH₃
CH₃
91
106
39
51
77
27
65
15
m/z
I



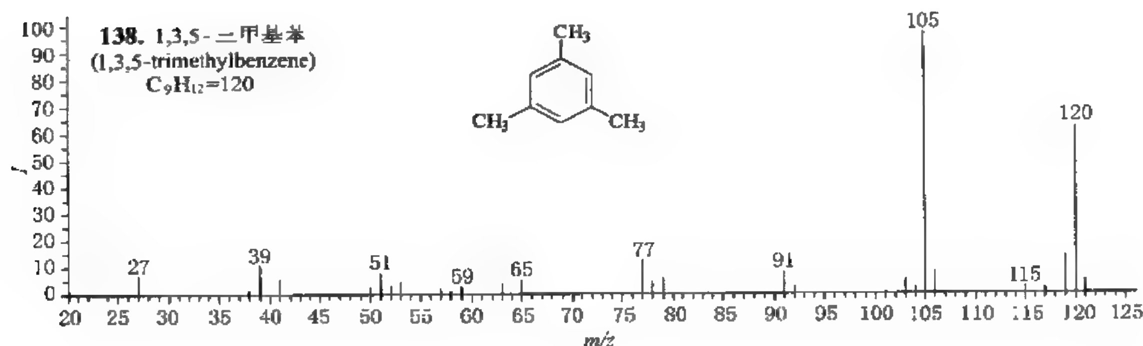
135. 对二甲苯
(p-dimethylbenzene)
$C_8H_{10}$=106
$CH_3$
$CH_3$
I
m/z
15
27
39
51
65
77
91
106

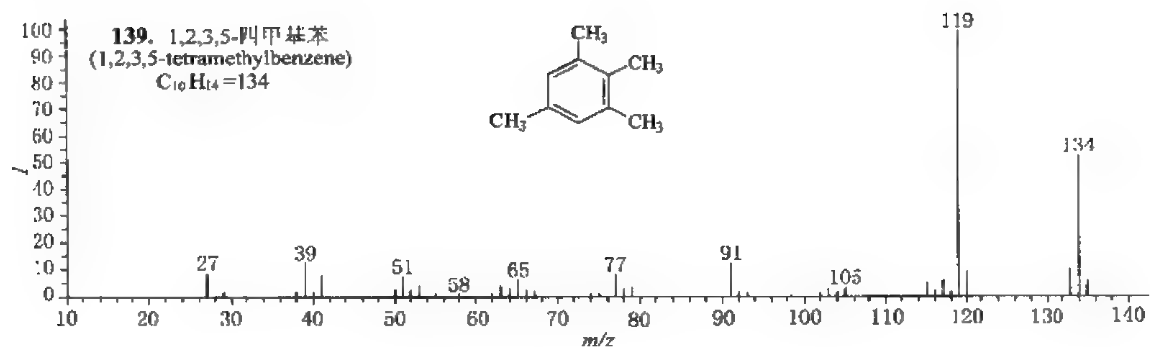
136. 1,2,3-三甲基苯
(1,2,3-trimethylbenzene)
$C_9H_{12}$=120
$CH_3$
$CH_3$
$CH_3$
I
m/z
27
39
51
63
77
91
105
115
120

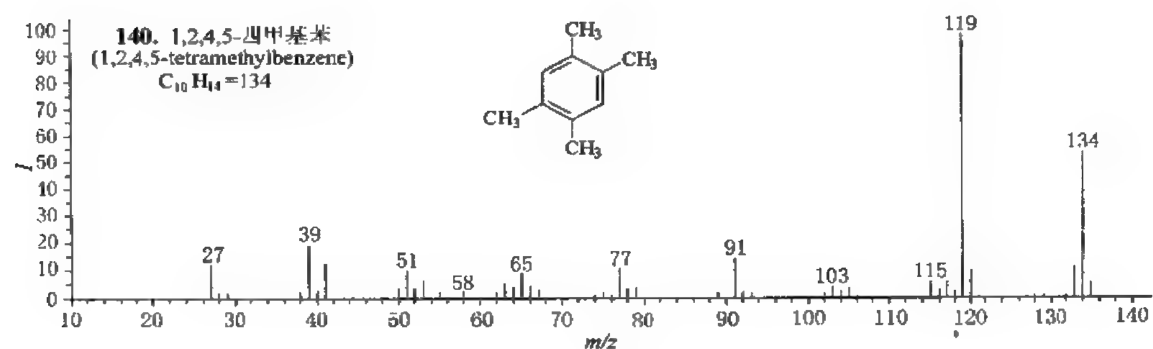



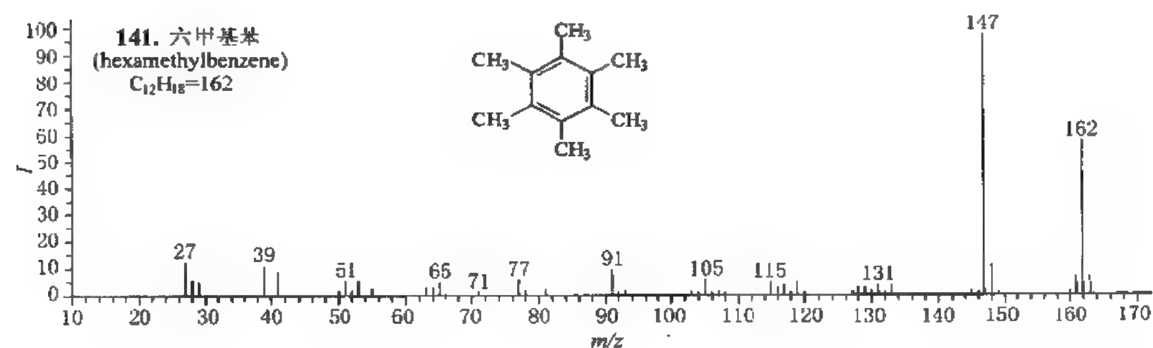
137. 1,2,4-三甲基苯
(1,2,4-trimethylbenzene)
$C_9H_{12}$=120
$CH_3$
$CH_3$
$CH_3$
I
m/z
15
27
39
51
58
65
77
91
105
115
120

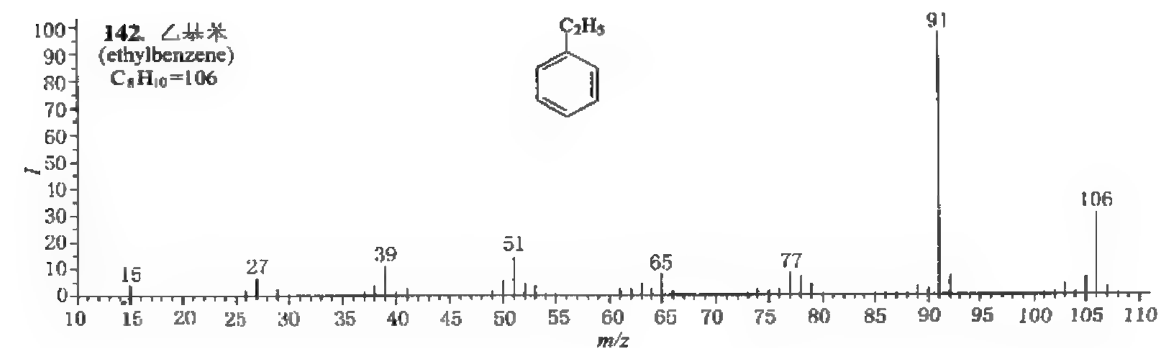



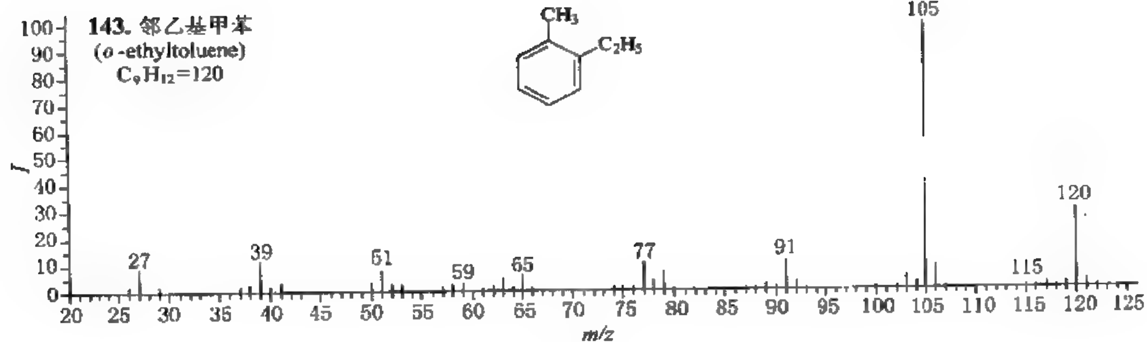
138. 1,3,5-三甲基苯
(1,3,5-trimethylbenzene)
$C_9H_{12}$=120
$CH_3$
$CH_3$
$CH_3$
I
m/z
27
39
51
59
65
77
91
105
115
120

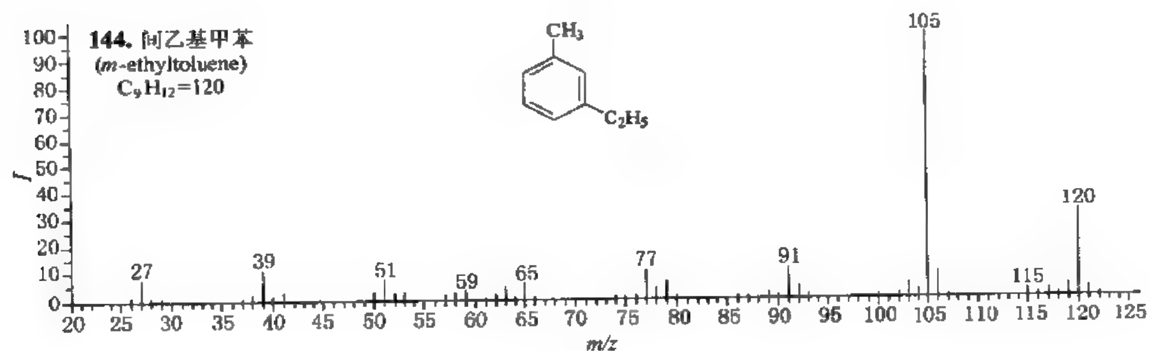

139. 1,2,3,5-四甲基苯
(1,2,3,5-tetramethylbenzene)
C10H14=134
CH3
CH3
CH3
CH3
119
134
27
39
51
58
65
77
91
105
I
m/z

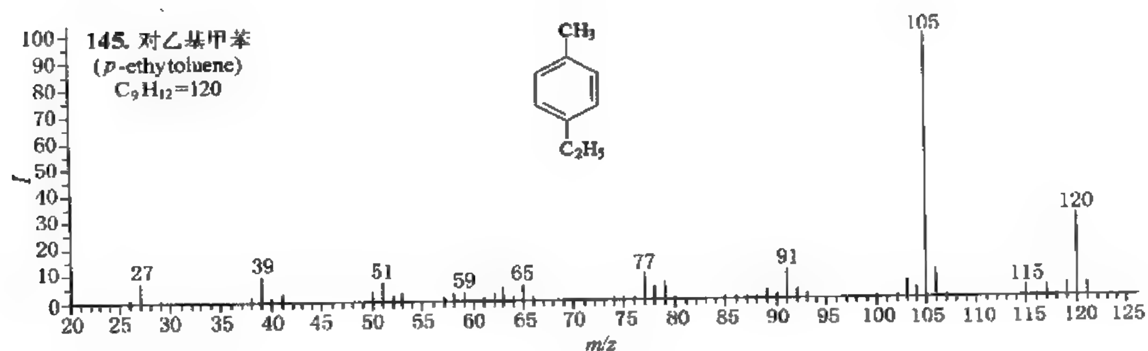

140. 1,2,4,5-四甲基苯
(1,2,4,5-tetramethylbenzene)
C10H14=134
CH3
CH3
CH3
CH3
119
134
27
39
51
58
65
77
91
103
115
I
m/z

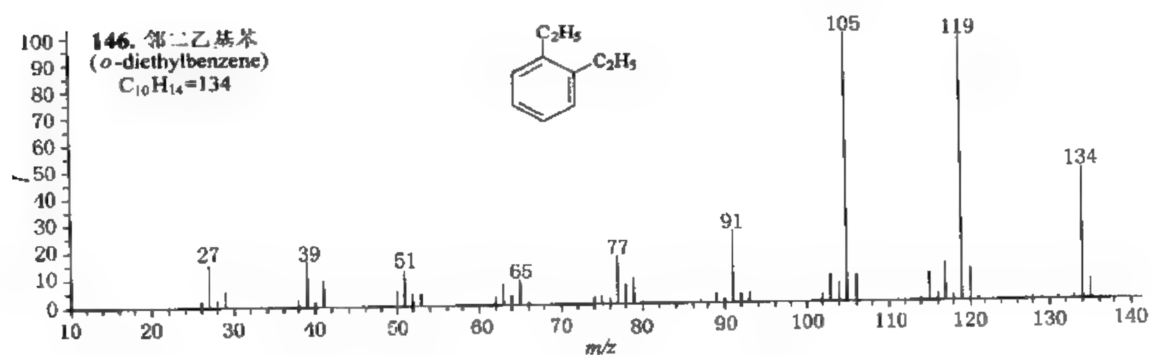

141. 六甲基苯
(hexamethylbenzene)
C12H18=162
CH3
CH3
CH3
CH3
CH3
CH3
147
162
27
39
51
65
71
77
91
105
115
131
I
m/z

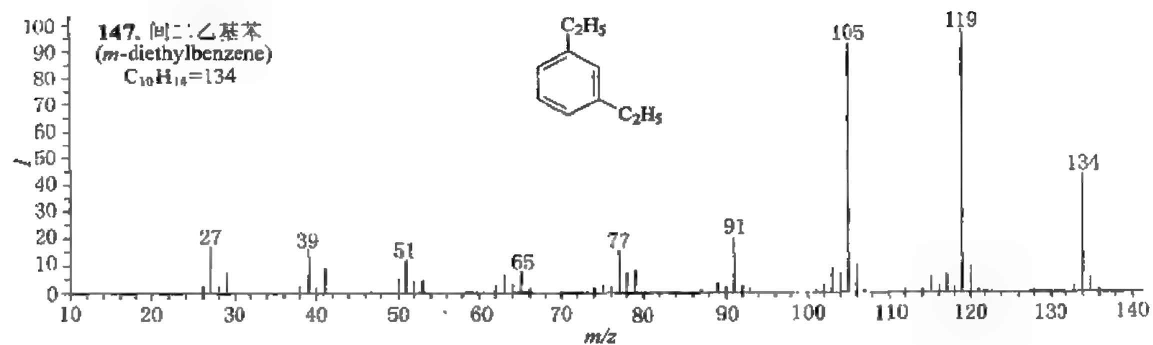

142. 乙基苯
(ethylbenzene)
C8H10=106
C2H5
91
106
15
27
39
51
65
77
I
m/z

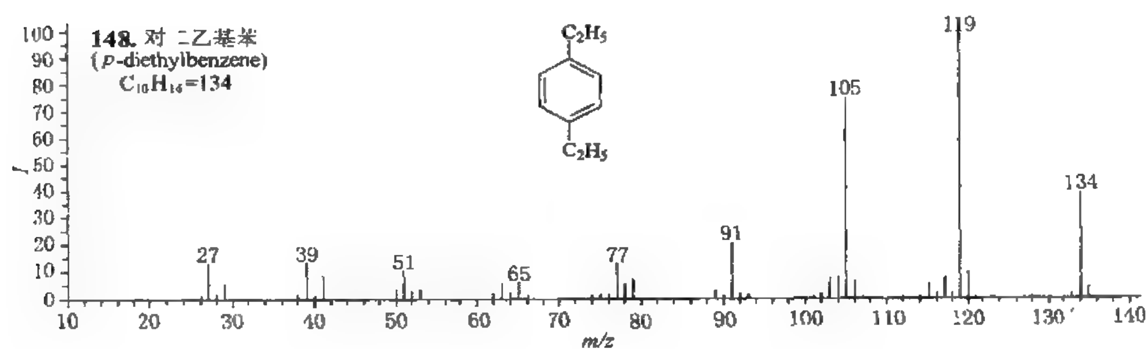

143. 邻乙基甲苯
(o-ethyltoluene)
$C_9H_{12}$=120
CH₃
C₂H₅
105
120
27
39
51
59
65
77
91
115
I
m/z

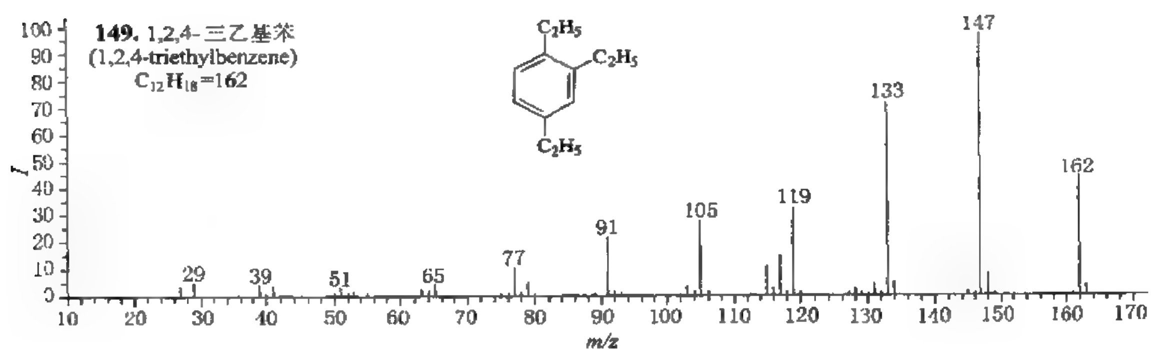

144. 间乙基甲苯
(m-ethyltoluene)
$C_9H_{12}$=120
CH₃
C₂H₅
105
120
27
39
51
59
65
77
91
115
I
m/z

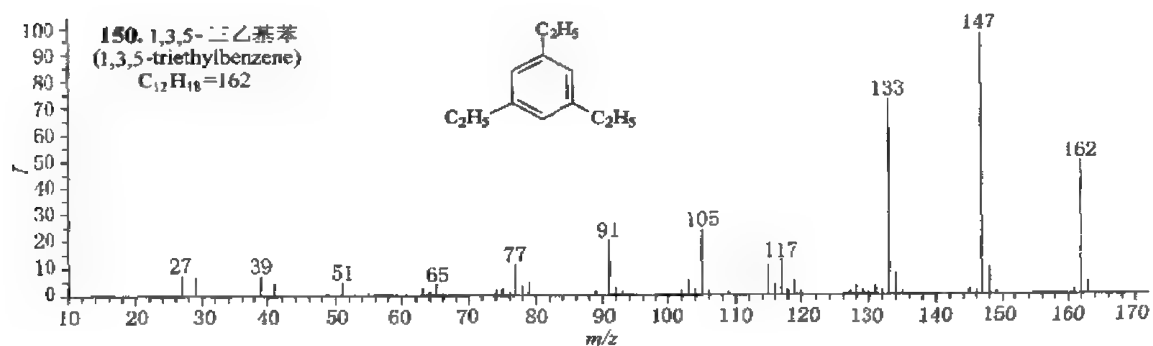

145. 对乙基甲苯
(p-ethyltoluene)
$C_9H_{12}$=120
CH₃
C₂H₅
105
120
27
39
51
59
65
77
91
115
I
m/z

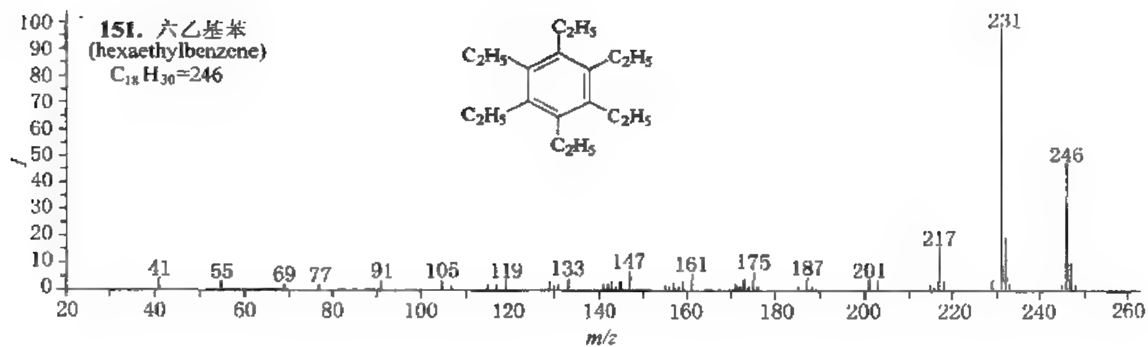

146. 邻二乙基苯
(o-diethylbenzene)
$C_{10}H_{14}$=134
C₂H₅
C₂H₅
105
119
134
27
39
51
65
77
91
I
m/z

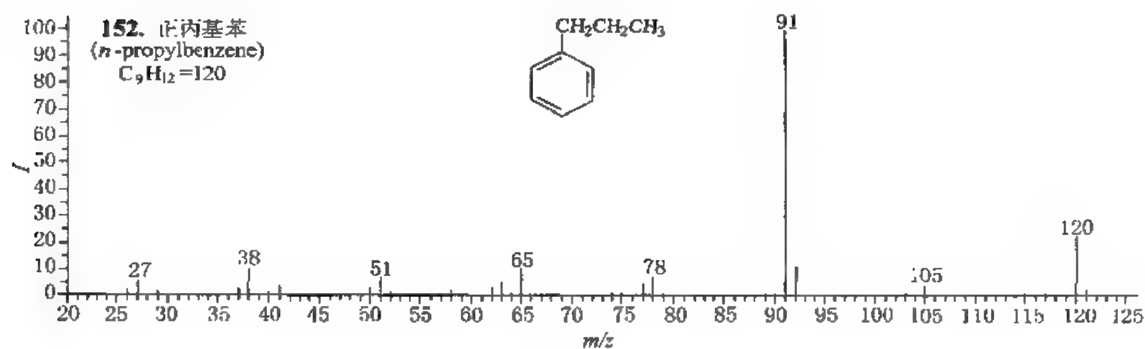

147. 间二乙基苯
(m-diethylbenzene)
C10H14=134
C2H5
C2H5
105
119
134
27
39
51
65
77
91
I
m/z

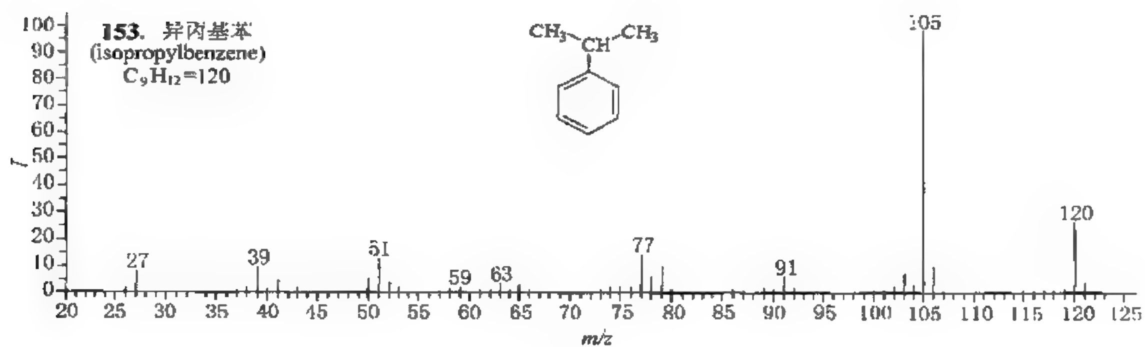

148. 对二乙基苯
(p-diethylbenzene)
C10H14=134
C2H5
C2H5
119
105
134
91
27
39
51
65
77
I
m/z

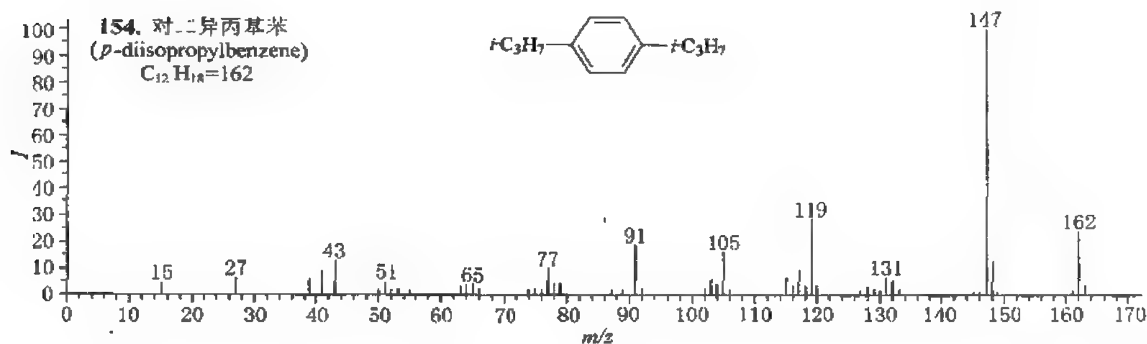

149. 1,2,4-三乙基苯
(1,2,4-triethylbenzene)
C12H18=162
C2H5
C2H5
C2H5
147
133
162
119
105
91
77
29
39
51
65
I
m/z

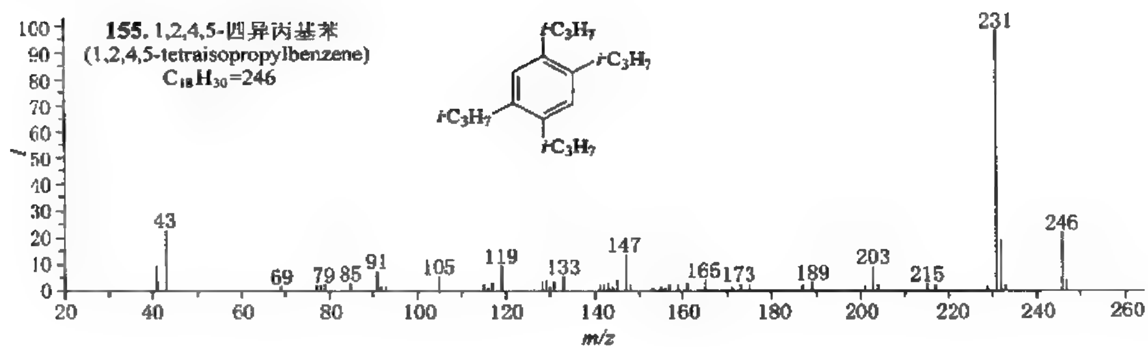

150. 1,3,5-三乙基苯
(1,3,5-triethylbenzene)
C12H18=162
C2H5
C2H5
C2H5
147
133
162
105
91
117
77
27
39
51
65
I
m/z

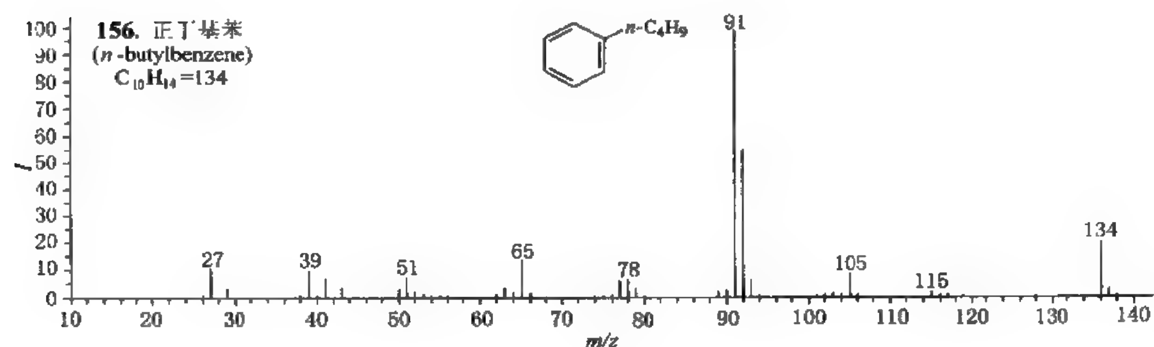

151. 六乙基苯
(hexaethylbenzene)
$C_{18}H_{30}$=246
231
246
217
m/z

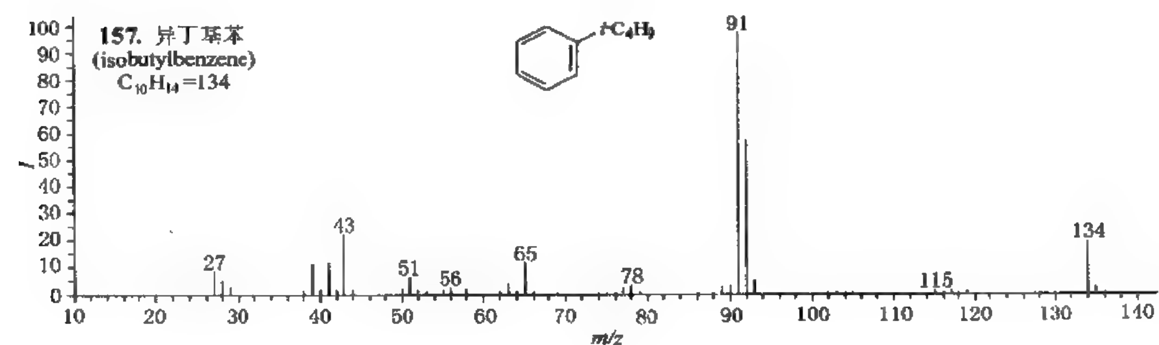

152. 正丙基苯
(n-propylbenzene)
$C_9H_{12}$=120
$CH_2CH_2CH_3$
91
120
m/z

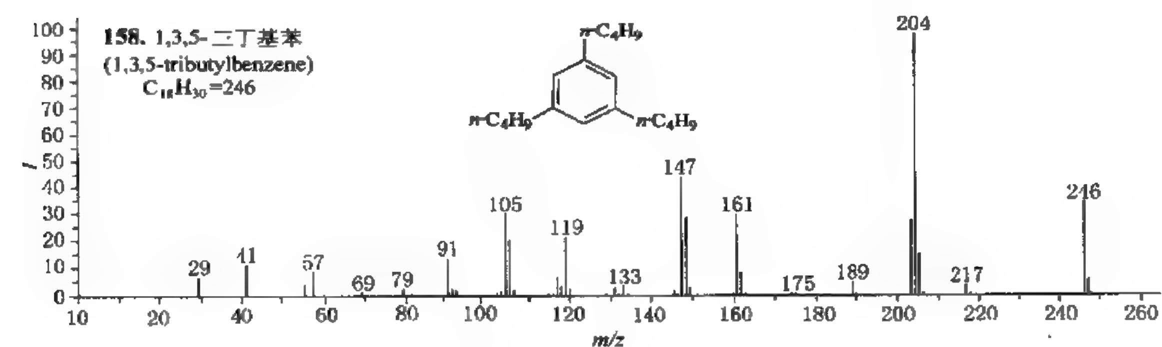

153. 异丙基苯
(isopropylbenzene)
$C_9H_{12}$=120
105
120
m/z

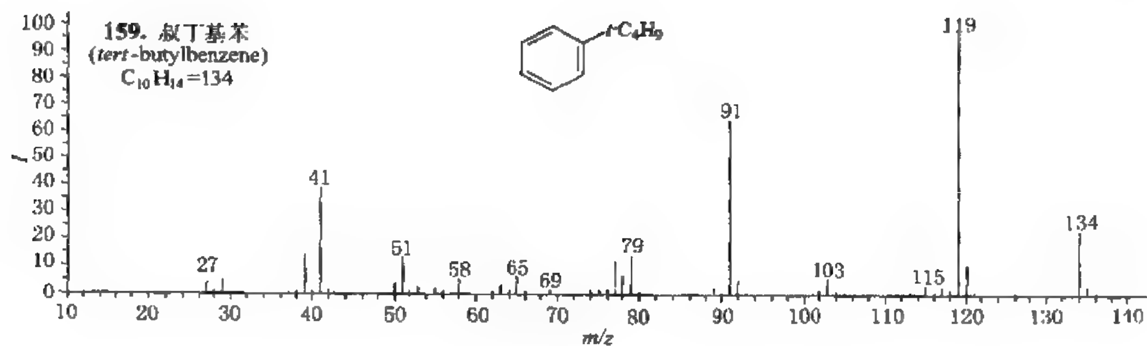

154. 对二异丙基苯
(p-diisopropylbenzene)
$C_{12}H_{18}$=162
147
162
119
m/z

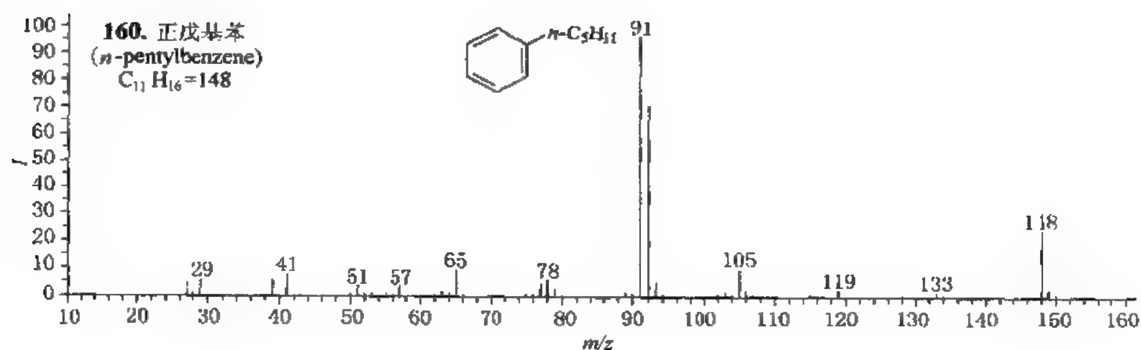

155. 1,2,4,5-四异丙基苯
(1,2,4,5-tetraisopropylbenzene)
C18H30=246
i-C3H7
231
246
43
147
119
133
203
91
105
165
173
189
215
69
79
85
I
m/z

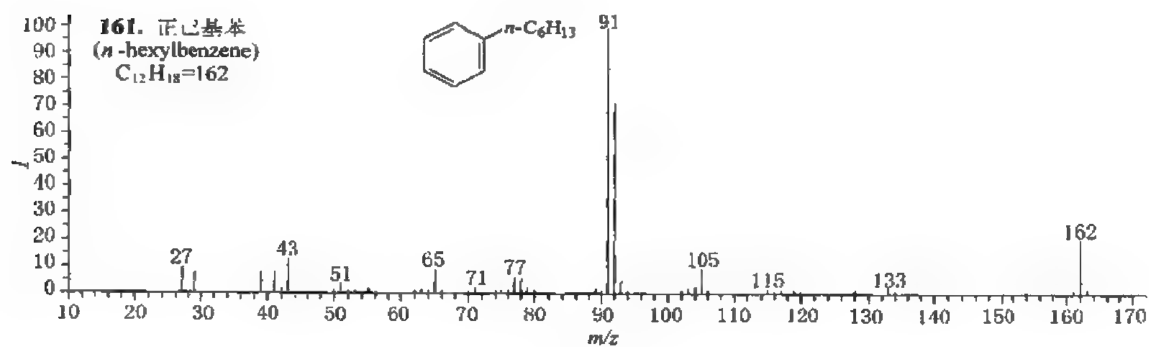

156. 正丁基苯
(n-butylbenzene)
C10H14=134
n-C4H9
91
134
27
39
51
65
78
105
115
I
m/z

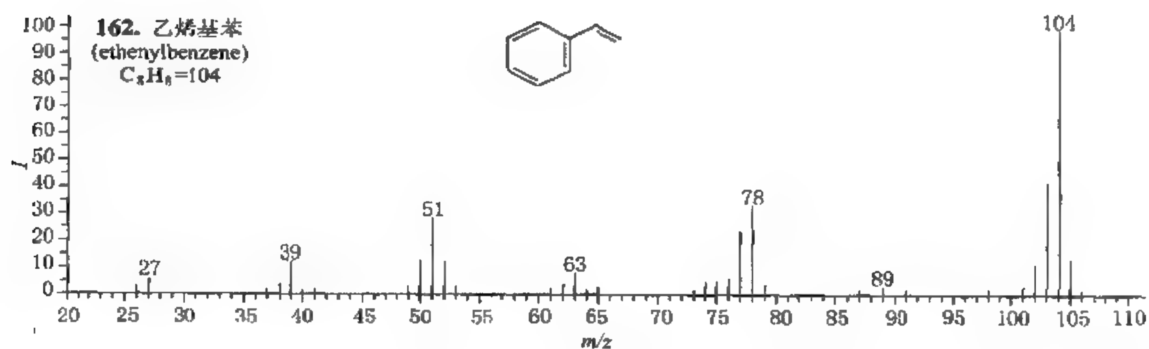

157. 异丁基苯
(isobutylbenzene)
C10H14=134
i-C4H9
91
134
43
27
51
56
65
78
115
I
m/z

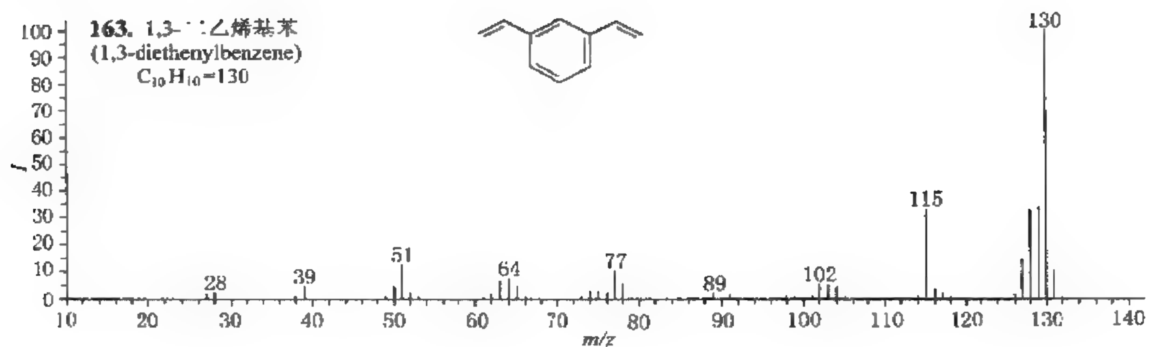

158. 1,3,5-三丁基苯
(1,3,5-tributylbenzene)
C18H30=246
n-C4H9
204
246
147
161
105
119
91
29
41
57
69
79
133
175
189
217
I
m/z

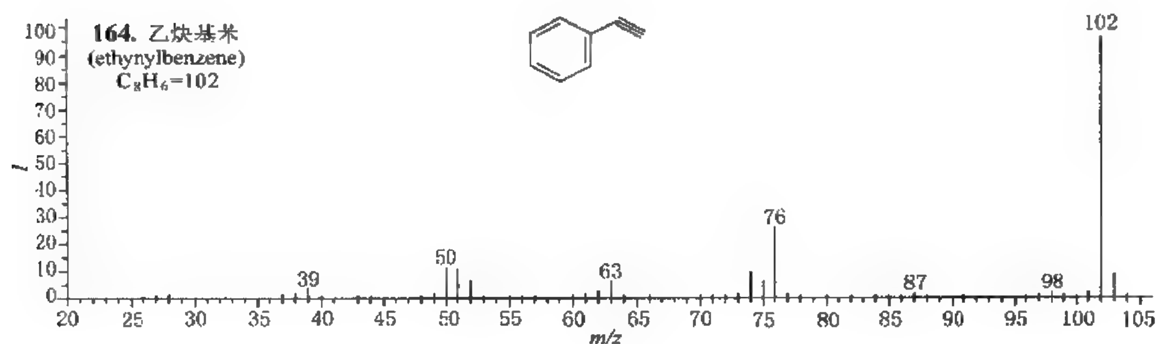

159. 叔丁基苯
(tert-butylbenzene)
$C_{10}H_{14}$=134
t-C4H9
I
m/z

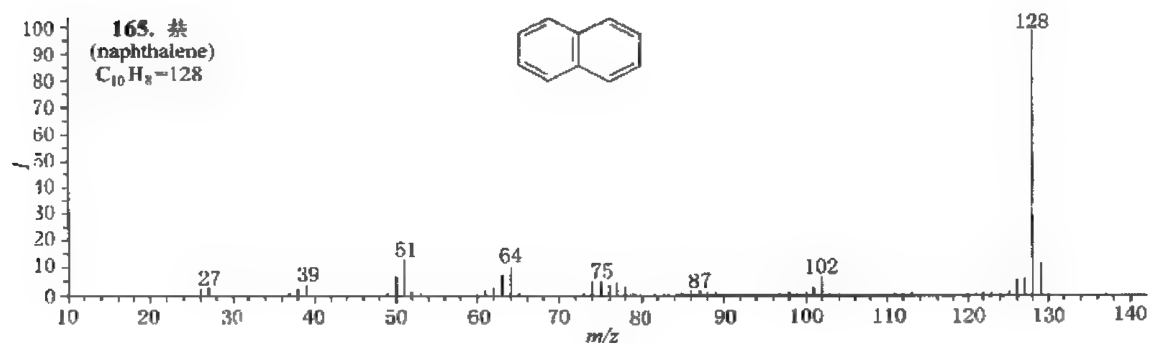

160. 正戊基苯
(n-pentylbenzene)
$C_{11}H_{16}$=148
n-C5H11
I
m/z

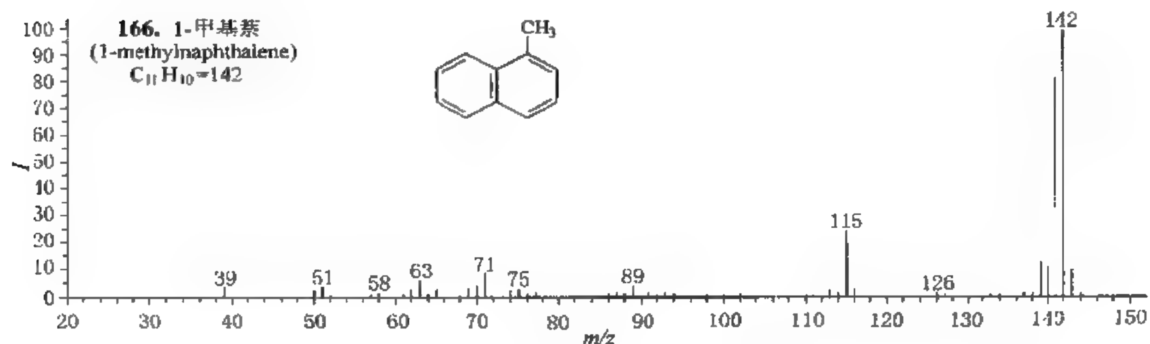

161. 正己基苯
(n-hexylbenzene)
$C_{12}H_{18}$=162
n-C6H13
I
m/z

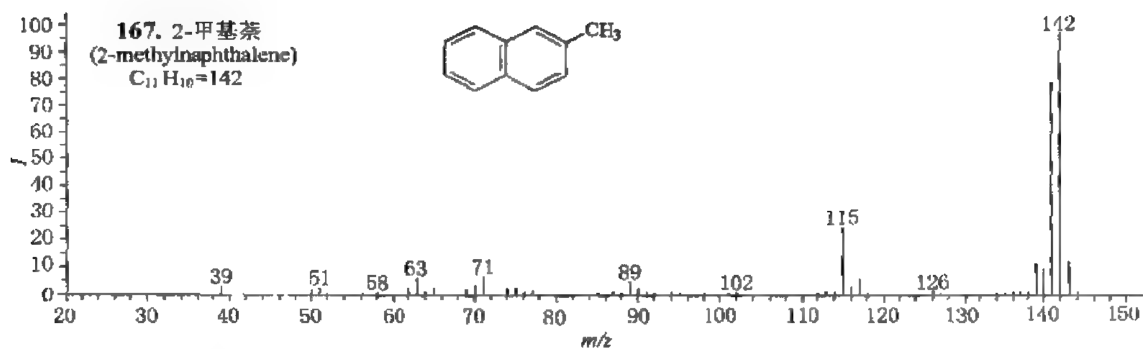

162. 乙烯基苯
(ethenylbenzene)
$C_8H_8$=104
I
m/z

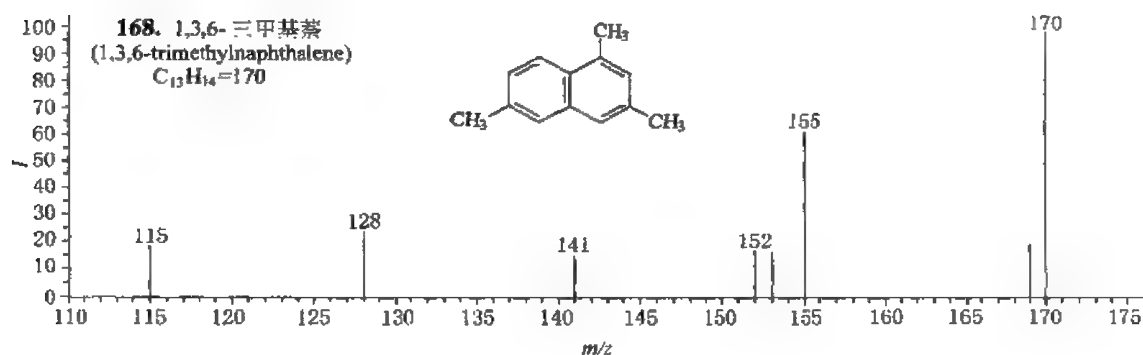

163. 1,3-二乙烯基苯
(1,3-diethenylbenzene)
C10H10=130
130
115
51
64
77
89
102
28
39
m/z
I

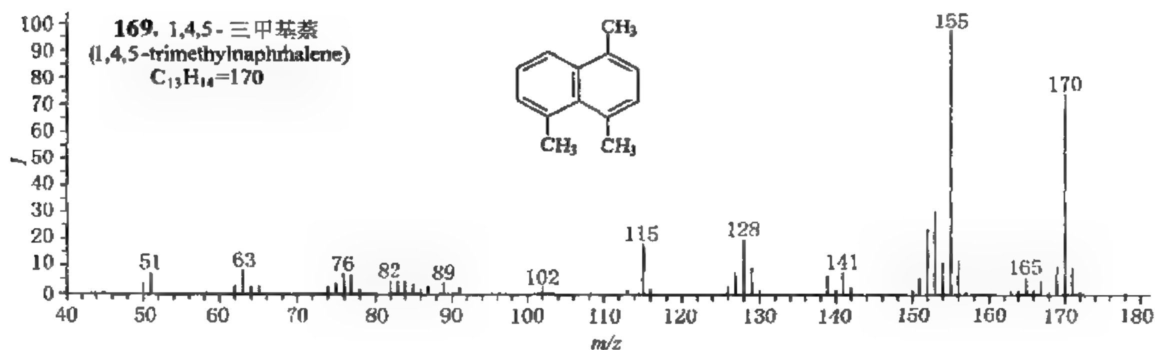

164. 乙炔基苯
(ethynylbenzene)
C8H6=102
102
76
50
63
39
87
98
m/z
I

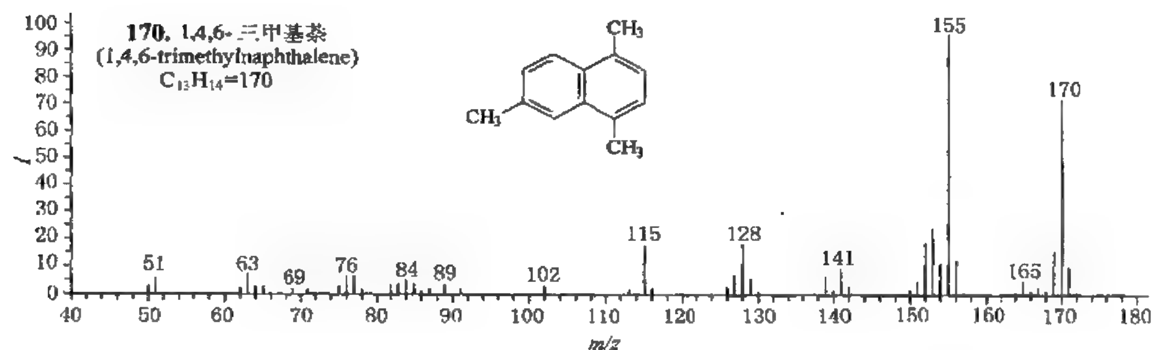

165. 萘
(naphthalene)
C10H8=128
128
51
64
75
102
27
39
87
m/z
I

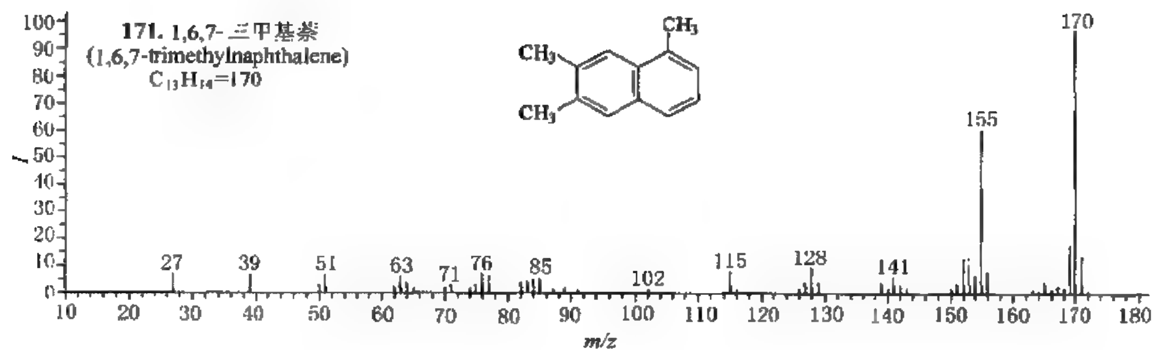

166. 1-甲基萘
(1-methylnaphthalene)
C11H10=142
CH3
142
115
39
51
58
63
71
75
89
126
m/z
I

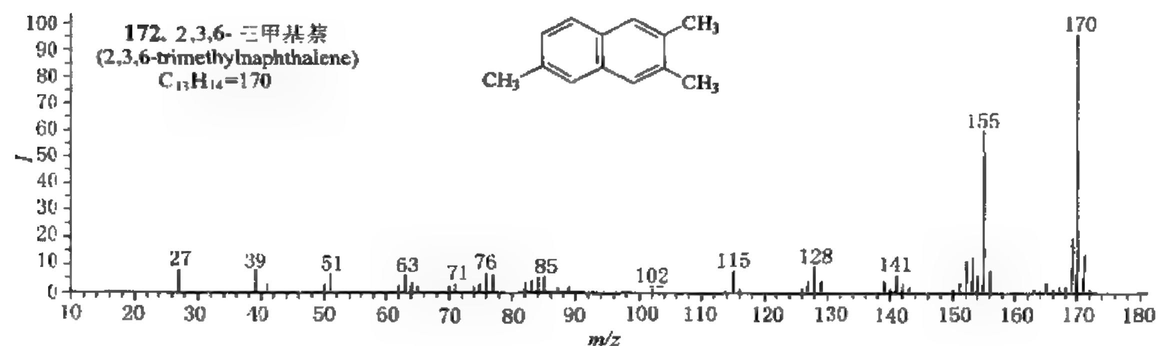

167. 2-甲基萘
(2-methylnaphthalene)
C11H10=142
CH3
142
115
39
51
58
63
71
89
102
126
I
m/z

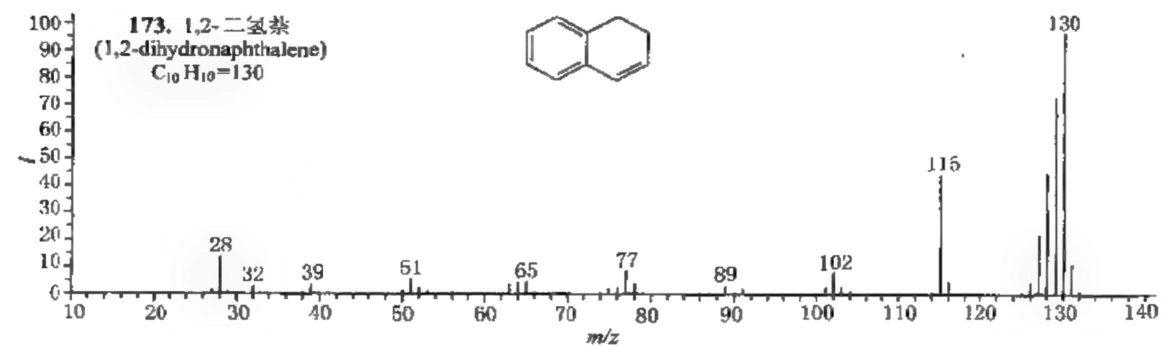

168. 1,3,6-三甲基萘
(1,3,6-trimethylnaphthalene)
C13H14=170
CH3
CH3
CH3
170
155
128
115
141
152
I
m/z

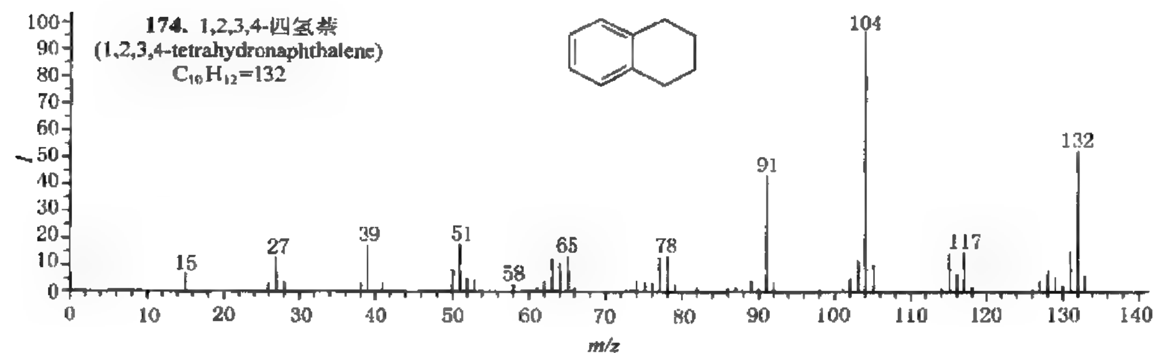

169. 1,4,5-三甲基萘
(1,4,5-trimethylnaphthalene)
C13H14=170
CH3
CH3
CH3
155
170
115
128
141
165
51
63
76
82
89
102
I
m/z

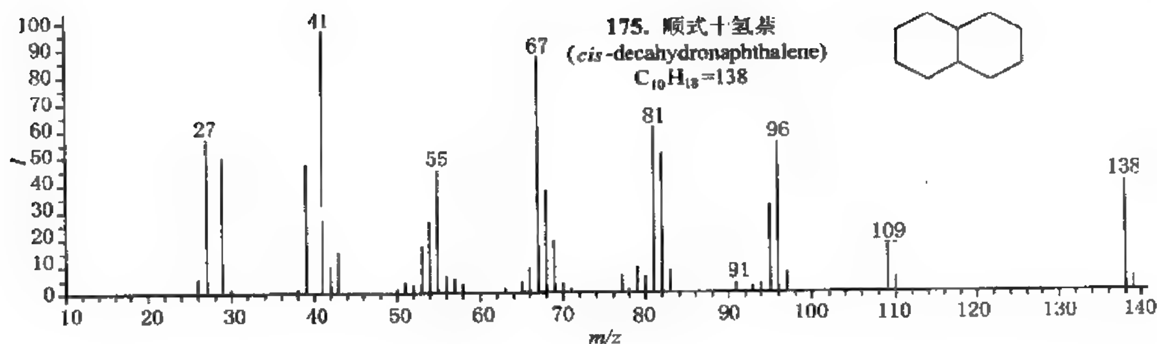

170. 1,4,6-三甲基萘
(1,4,6-trimethylnaphthalene)
C13H14=170
CH3
CH3
CH3
155
170
115
128
141
165
51
63
69
76
84
89
102
I
m/z

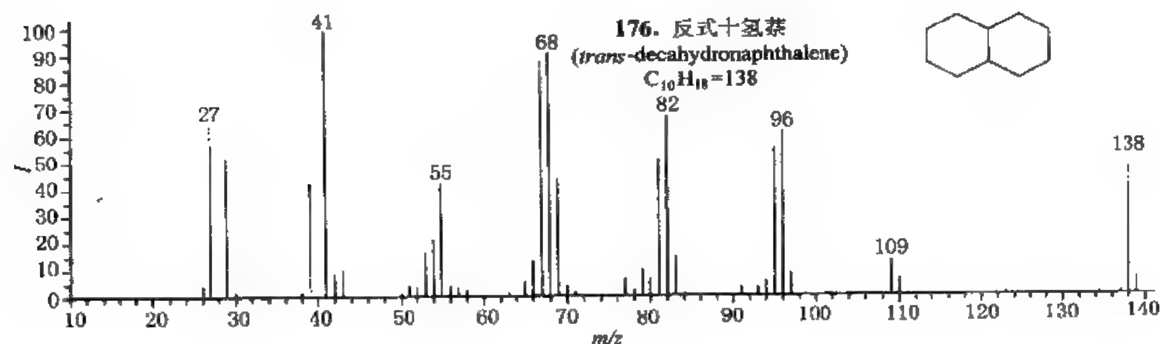

171. 1,6,7-三甲基萘
(1,6,7-trimethylnaphthalene)
$C_{13}H_{14}$=170
CH3
CH3
CH3
170
155
27
39
51
63
71
76
85
102
115
128
141
I
m/z

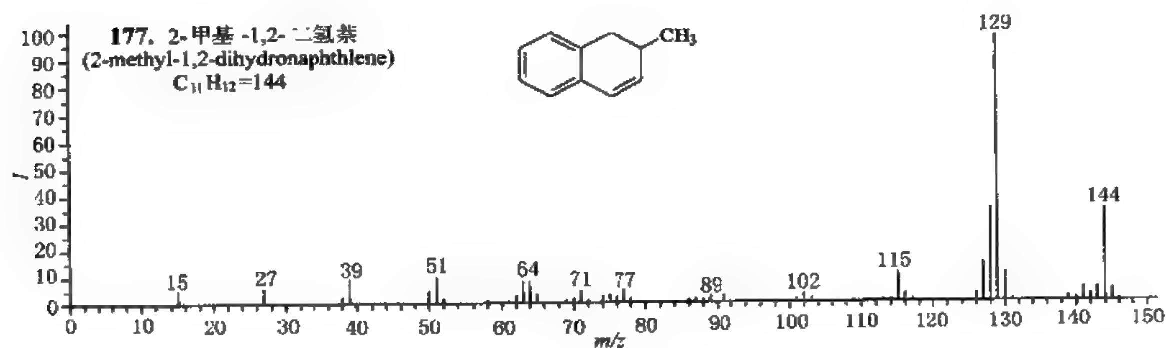

172. 2,3,6-三甲基萘
(2,3,6-trimethylnaphthalene)
$C_{13}H_{14}$=170
CH3
CH3
CH3
170
155
27
39
51
63
71
76
85
102
115
128
141
I
m/z

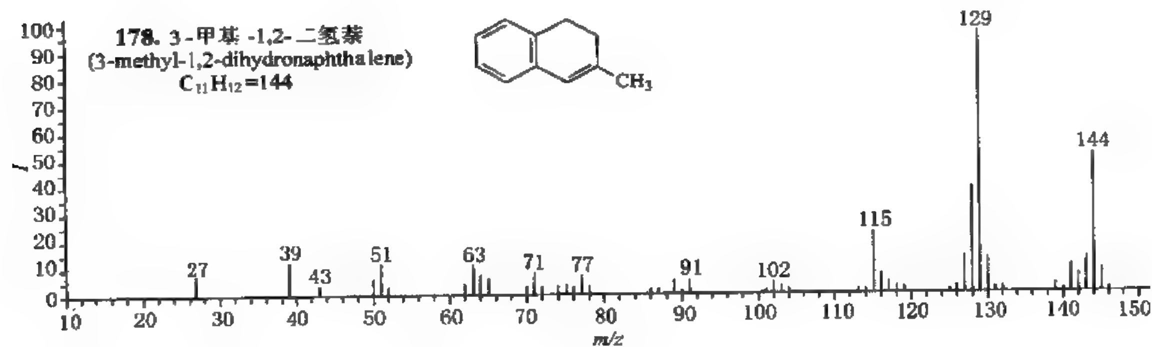

173. 1,2-二氢萘
(1,2-dihydronaphthalene)
$C_{10}H_{10}$=130
130
115
28
32
39
51
65
77
89
102
I
m/z


174. 1,2,3,4-四氢萘
(1,2,3,4-tetrahydronaphthalene)
$C_{10}H_{12}$=132
104
132
91
15
27
39
51
58
65
78
117
I
m/z

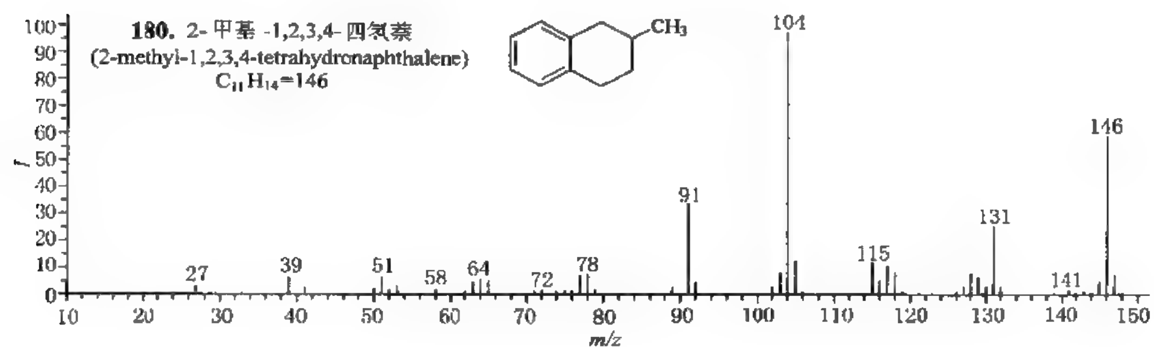

175. 顺式十氢萘
(cis-decahydronaphthalene)
$C_{10}H_{18}$=138
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
I
41
67
27
55
81
96
138
109
91
10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120 130 140
m/z

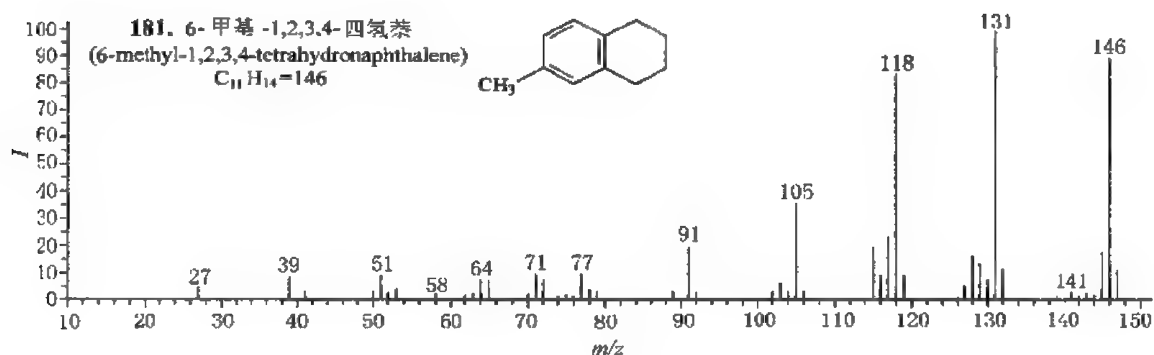

176. 反式十氢萘
(trans-decahydronaphthalene)
$C_{10}H_{18}$=138
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
I
41
68
27
82
96
55
138
109
10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120 130 140
m/z

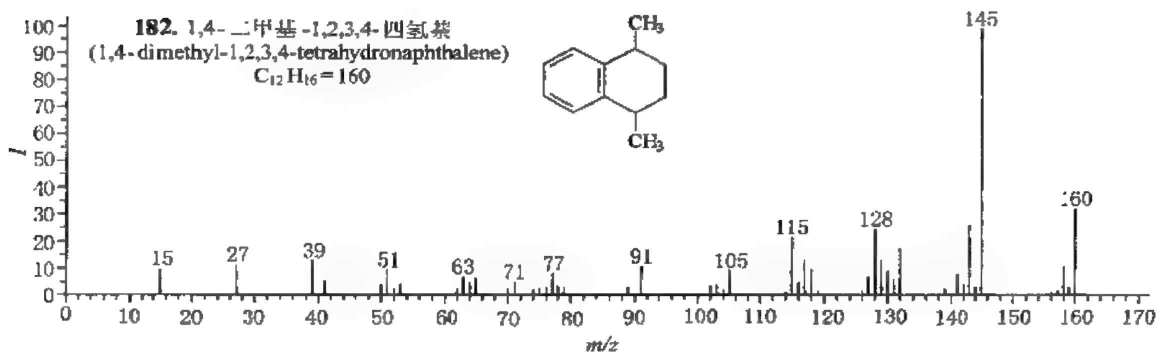

177. 2-甲基-1,2-二氢萘
(2-methyl-1,2-dihydronaphthlene)
$C_{11}H_{12}$=144
CH3
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
I
129
144
115
15
27
39
51
64
71
77
89
102
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120 130 140 150
m/z

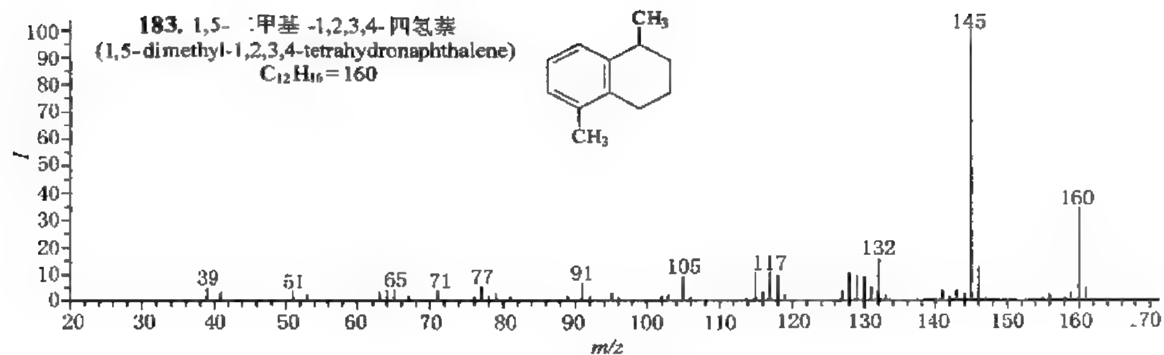

178. 3-甲基-1,2-二氢萘
(3-methyl-1,2-dihydronaphthalene)
$C_{11}H_{12}$=144
CH3
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
I
129
144
115
27
39
43
51
63
71
77
91
102
10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120 130 140 150
m/z

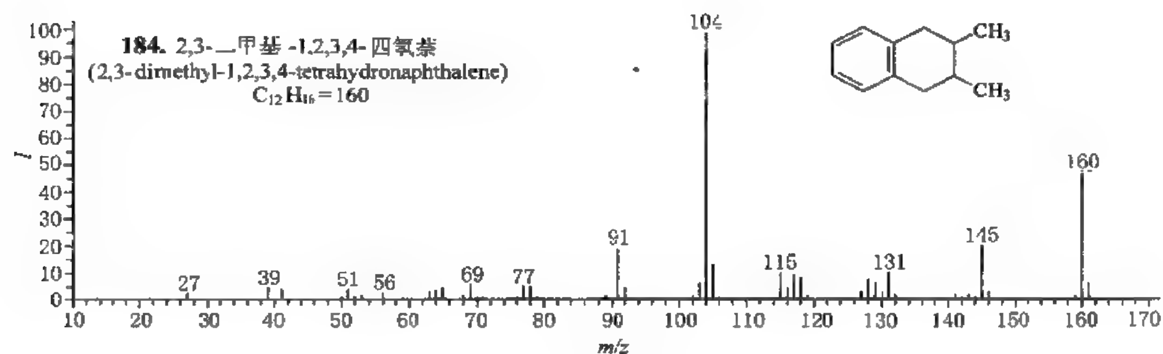

179. 6-甲基-1,2-二氢萘
(6-methyl-1,2-dihydronaphthalene)
C11H12=144
CH3
15
27
39
51
63
71
77
89
102
115
129
144
I
m/z

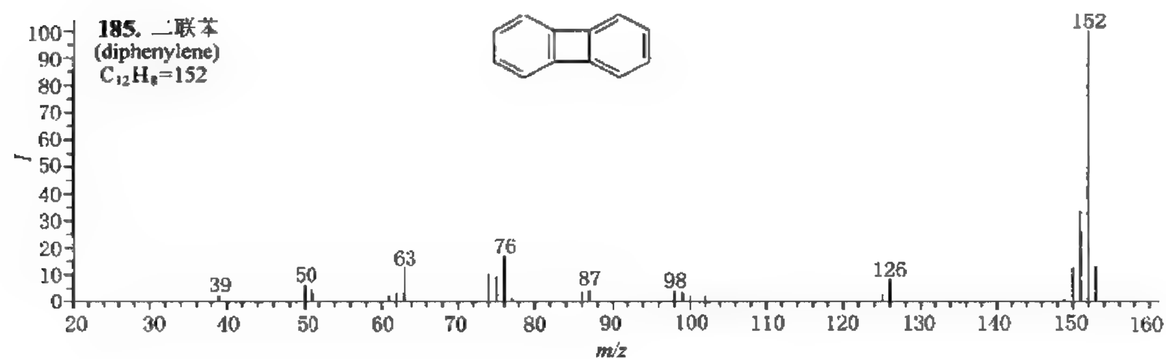

180. 2-甲基-1,2,3,4-四氢萘
(2-methyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene)
C11H14=146
CH3
27
39
51
58
64
72
78
91
104
115
131
141
146
I
m/z

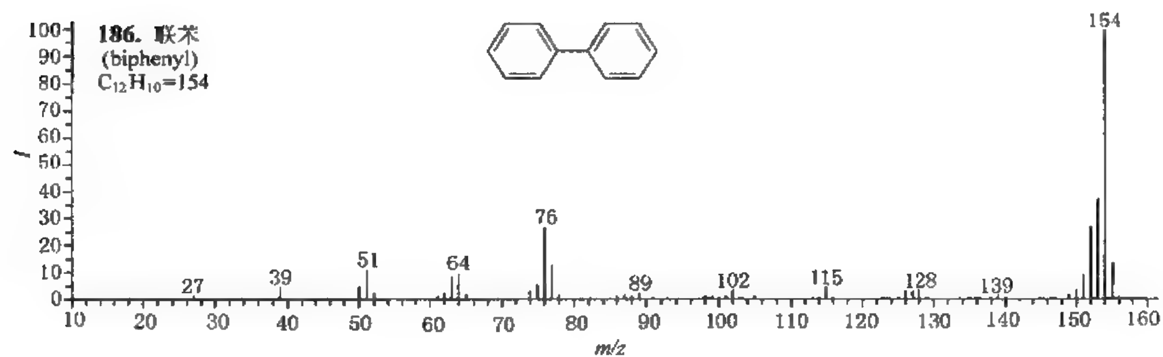

181. 6-甲基-1,2,3,4-四氢萘
(6-methyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene)
C11H14=146
CH3
27
39
51
58
64
71
77
91
105
118
131
141
146
I
m/z

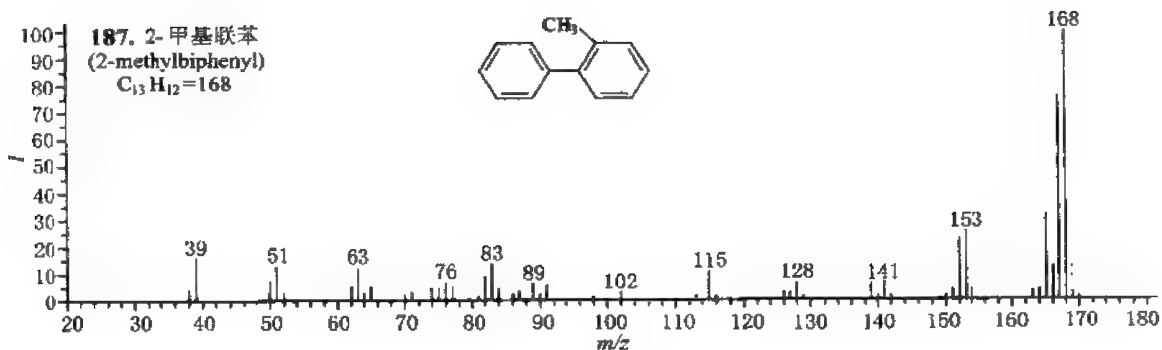

182. 1,4-二甲基-1,2,3,4-四氢萘
(1,4-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene)
C12H16=160
CH3
CH3
15
27
39
51
63
71
77
91
105
115
128
145
160
I
m/z

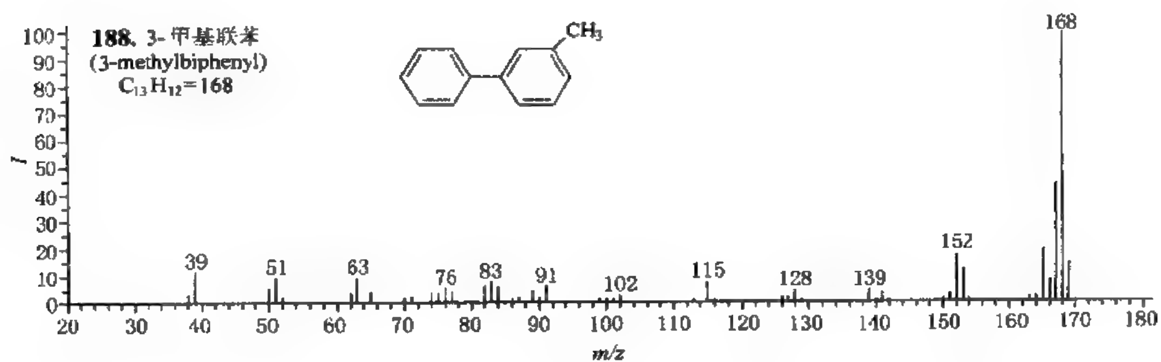

**183.** 1,5-二甲基-1,2,3,4-四氢萘
(1,5-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene)
$C_{12}H_{16}=160$
CH₃
CH₃
I
m/z
39 51 65 71 77 91 105 117 132 145 160

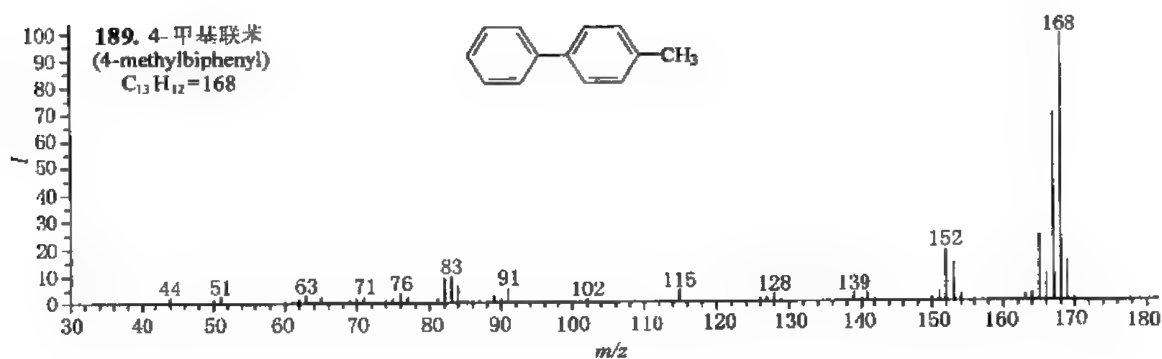

**184.** 2,3-二甲基-1,2,3,4-四氢萘
(2,3-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene)
$C_{12}H_{16}=160$
CH₃
CH₃
I
m/z
27 39 51 56 69 77 91 104 115 131 145 160

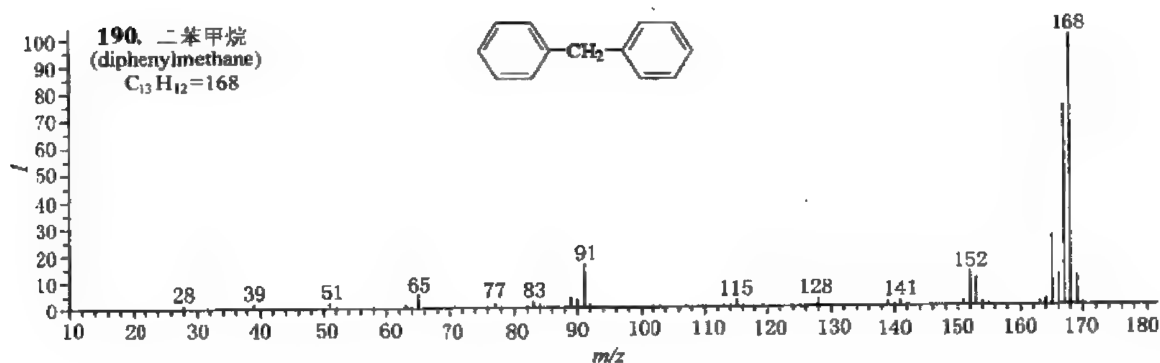

**185.** 二联苯
(diphenylene)
$C_{12}H_8=152$
I
m/z
39 50 63 76 87 98 126 152

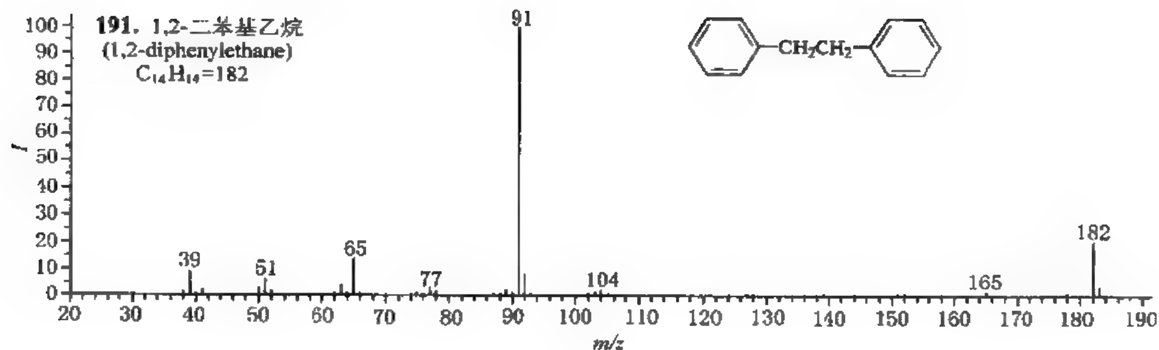

**186.** 联苯
(biphenyl)
$C_{12}H_{10}=154$
I
m/z
27 39 51 64 76 89 102 115 128 139 154

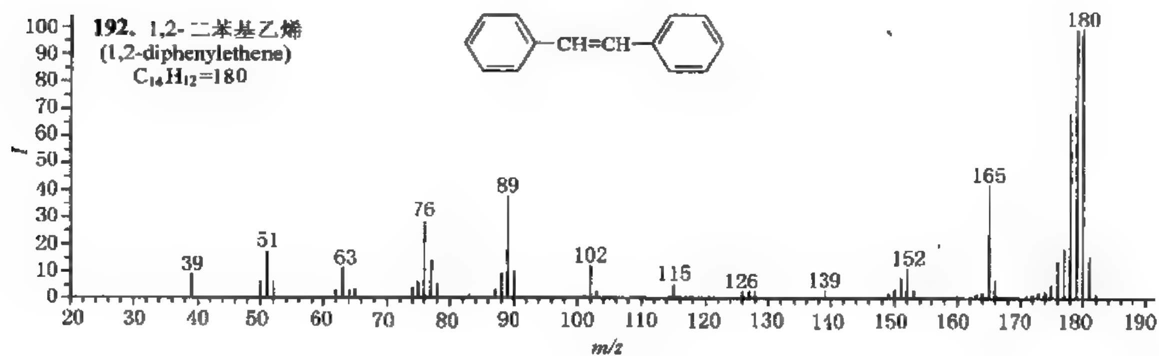

187. 2-甲基联苯
(2-methylbiphenyl)
$C_{13}H_{12}$=168
$CH_3$
168
153
39
51
63
76
83
89
102
115
128
141
m/z
I

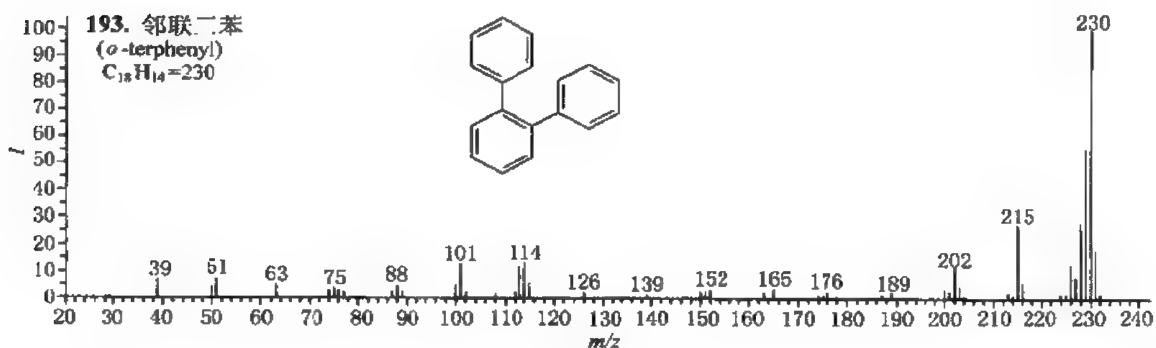

188. 3-甲基联苯
(3-methylbiphenyl)
$C_{13}H_{12}$=168
$CH_3$
168
152
39
51
63
76
83
91
102
115
128
139
m/z
I

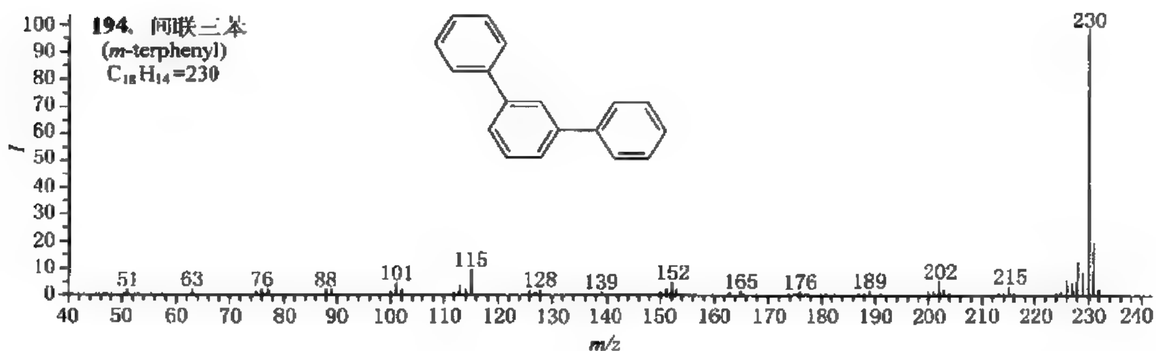

189. 4-甲基联苯
(4-methylbiphenyl)
$C_{13}H_{12}$=168
$CH_3$
168
152
44
51
63
71
76
83
91
102
115
128
139
m/z
I

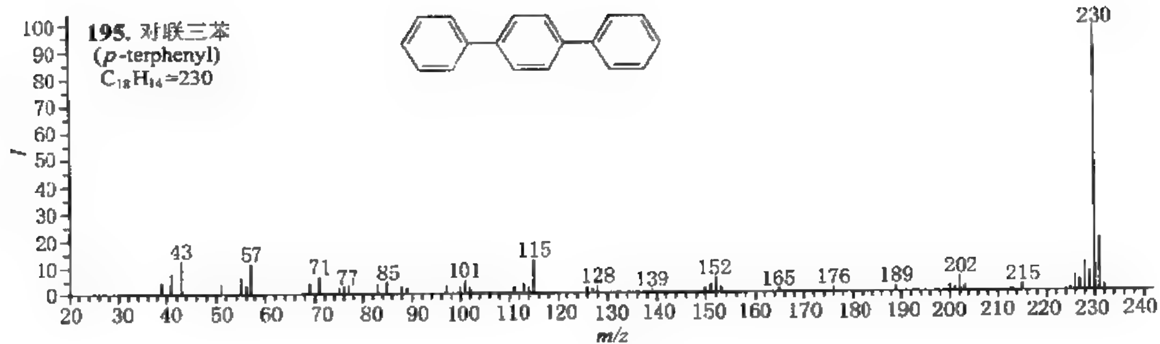

190. 二苯甲烷
(diphenylmethane)
$C_{13}H_{12}$=168
$CH_2$
168
152
91
28
39
51
65
77
83
115
128
141
m/z
I


191. 1,2-二苯基乙烷
(1,2-diphenylethane)
$C_{14}H_{14}$=182
$CH_2CH_2$
91
39
51
65
77
104
165
182
I
m/z

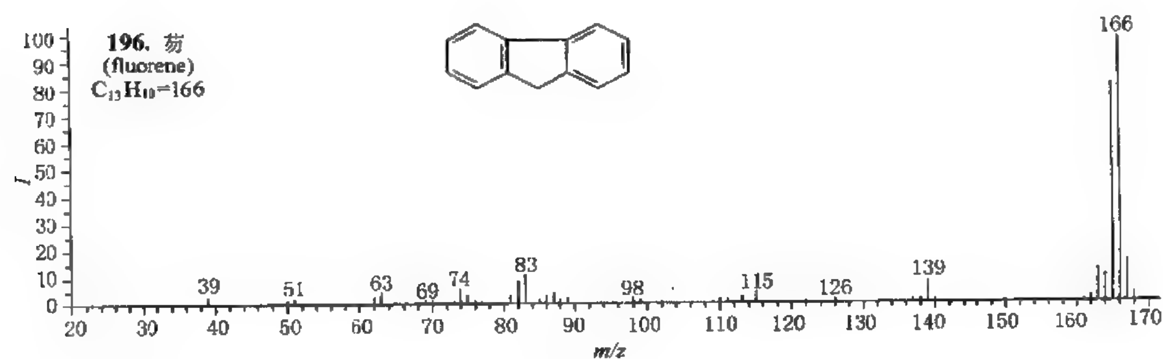

192. 1,2-二苯基乙烯
(1,2-diphenylethene)
$C_{14}H_{12}$=180
CH=CH
180
165
89
76
51
39
63
102
115
126
139
152
I
m/z


193. 邻联三苯
(o-terphenyl)
$C_{18}H_{14}$=230
230
215
202
39
51
63
75
88
101
114
126
139
152
165
176
189
I
m/z

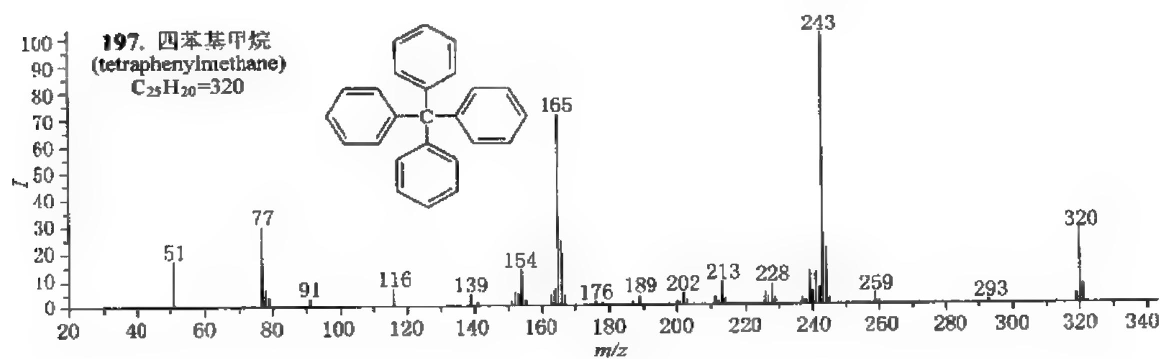

194. 间联三苯
(m-terphenyl)
$C_{18}H_{14}$=230
230
51
63
76
88
101
115
128
139
152
165
176
189
202
215
I
m/z



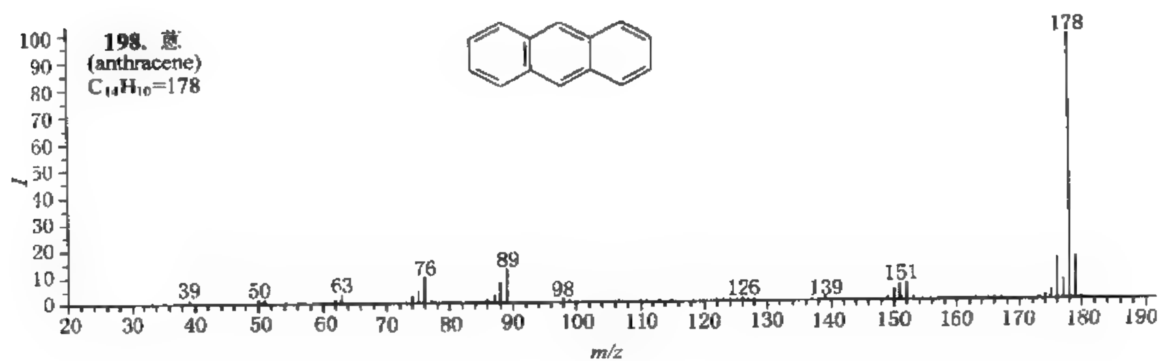
195. 对联三苯
(p-terphenyl)
$C_{18}H_{14}$=230
230
43
57
71
77
85
101
115
128
139
152
165
176
189
202
215
I
m/z

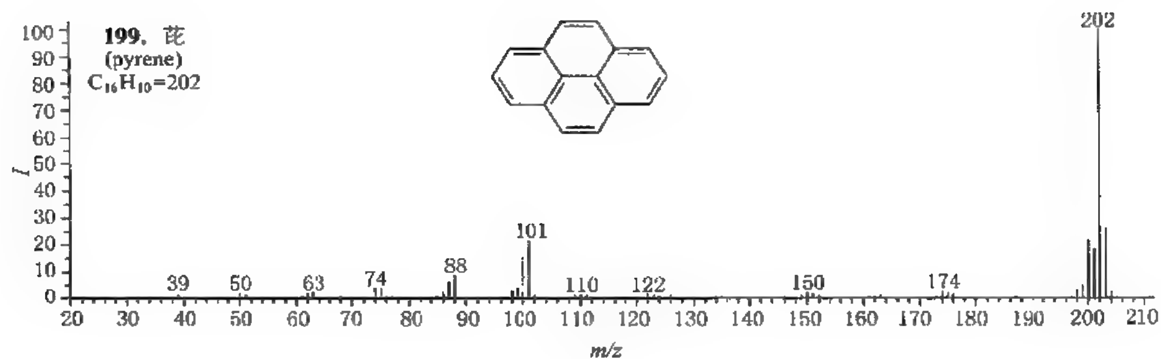
196. 芴
(fluorene)
$C_{13}H_{10}$=166
166
39
51
63
69
74
83
98
115
126
139
I
m/z

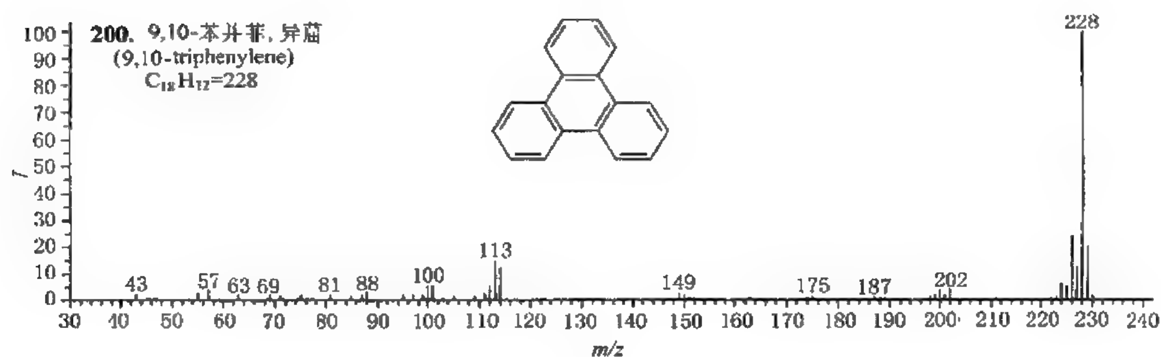



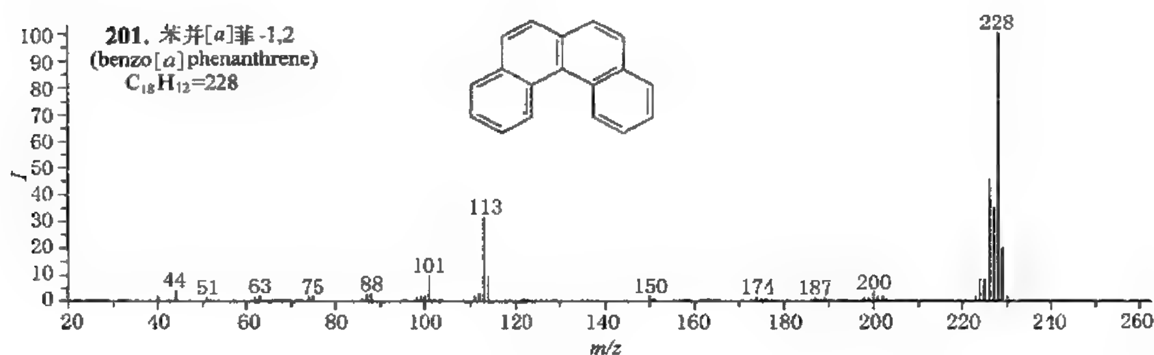
197. 四苯基甲烷
(tetraphenylmethane)
$C_{25}H_{20}$=320
C
243
165
77
51
91
116
139
154
176
189
202
213
228
259
293
320
I
m/z

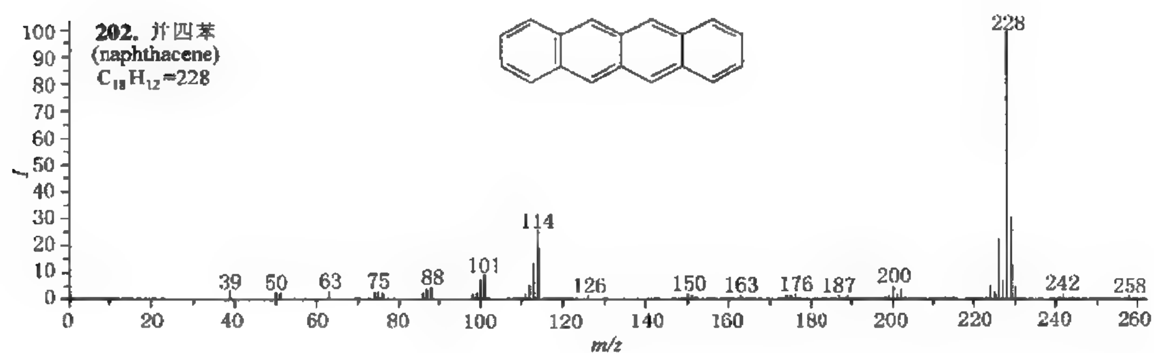



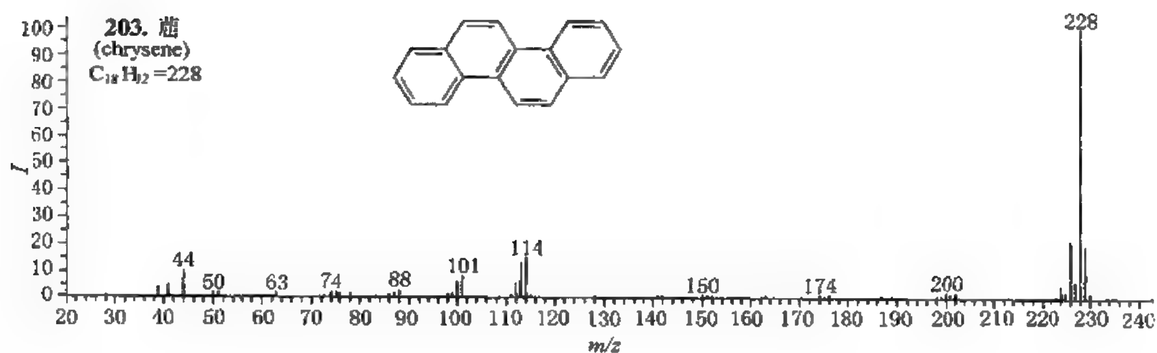
198. 蒽
(anthracene)
$C_{14}H_{10}$=178
178
39
50
63
76
89
98
126
139
151
I
m/z


199. 芘
(pyrene)
$C_{16}H_{10}$=202
202
101
88
39
50
63
74
110
122
150
174
I
m/z

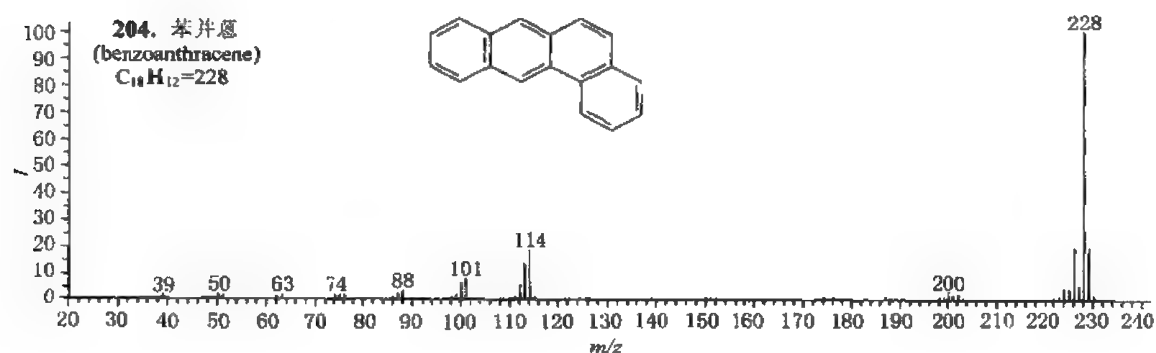

200. 9,10-苯并菲, 异菌
(9,10-triphenylene)
$C_{18}H_{12}$=228
228
113
43
57
63
69
81
88
100
149
175
187
202
I
m/z


201. 苯并[a]菲-1,2
(benzo[a]phenanthrene)
$C_{18}H_{12}$=228
228
113
101
44
51
63
75
88
150
174
187
200
I
m/z

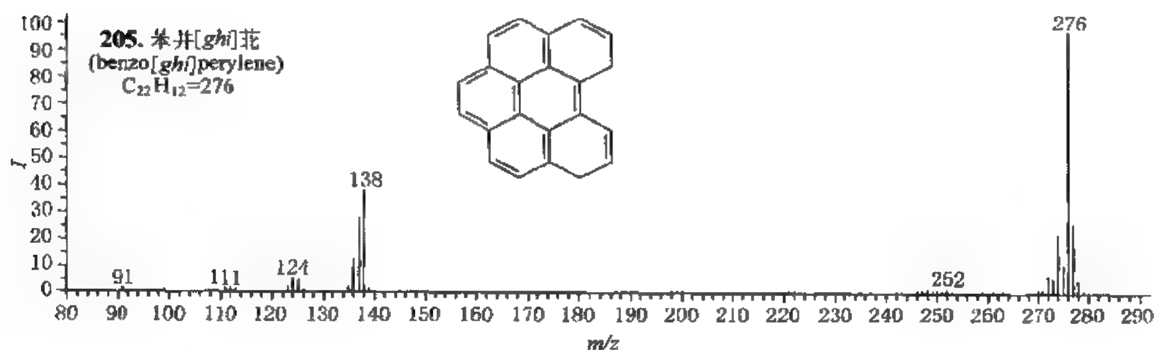

202. 并四苯
(naphthacene)
$C_{18}H_{12}$=228
228
114
101
39
50
63
75
88
126
150
163
176
187
200
242
258
I
m/z



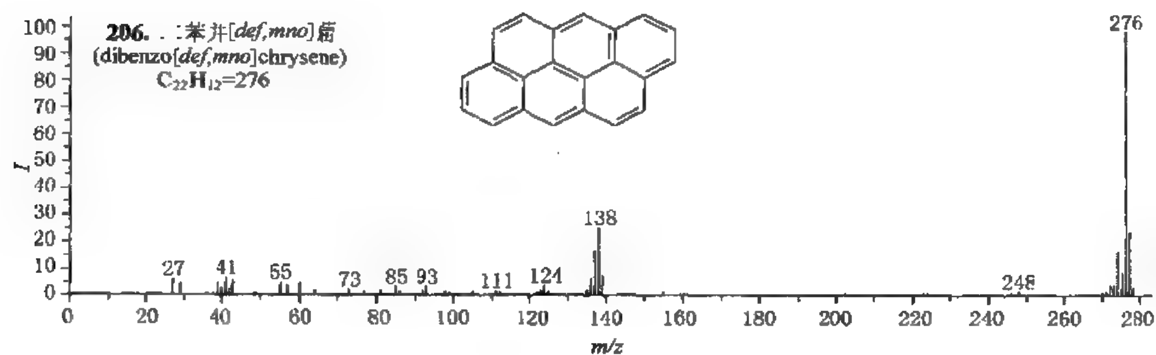
203. 䓛
(chrysene)
$C_{18}H_{12}$=228
228
44
50
63
74
88
101
114
150
174
200
I
m/z

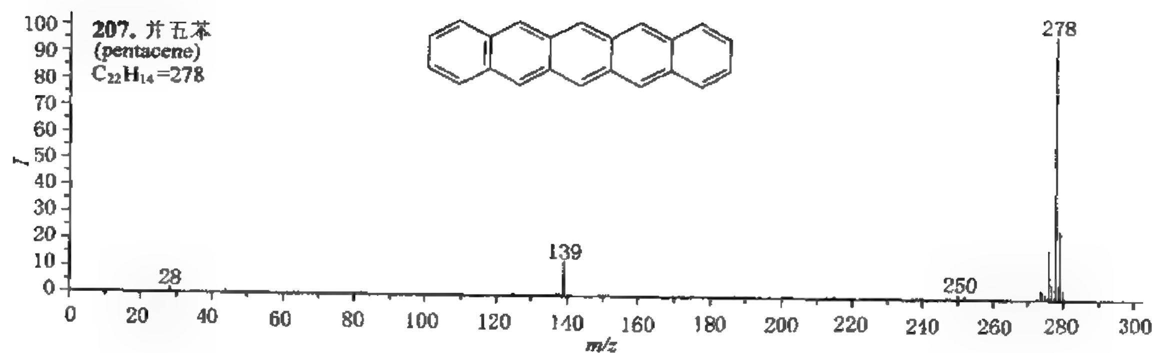
204. 苯并蒽
(benzoanthracene)
$C_{18}H_{12}$=228
228
39
50
63
74
88
101
114
200
I
m/z

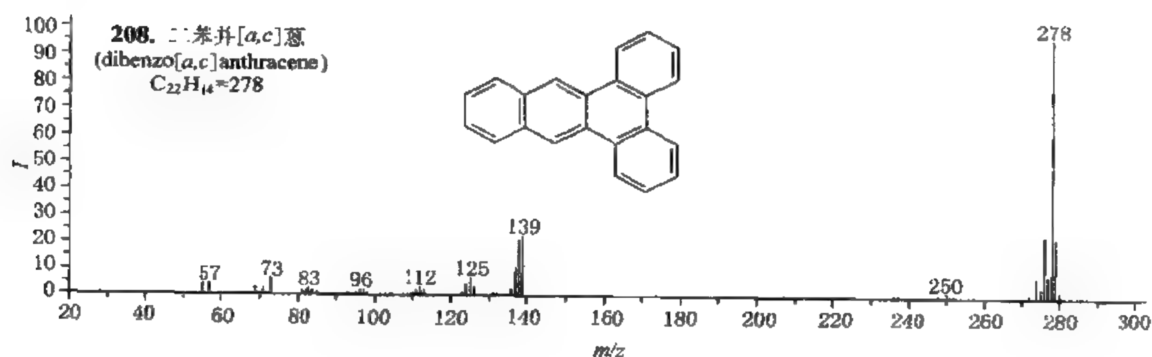
205. 苯并[ghi]苝
(benzo[ghi]perylene)
$C_{22}H_{12}$=276
276
91
111
124
138
252
I
m/z

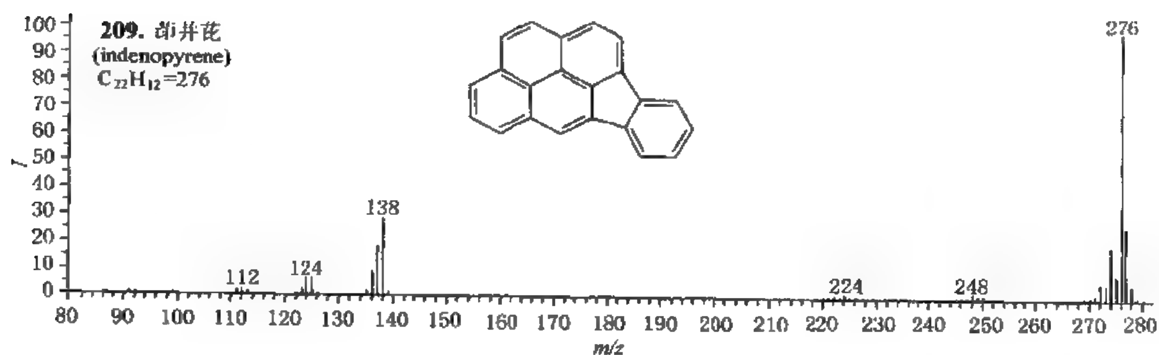
206. 二苯并[def,mno]䓛
(dibenzo[def,mno]chrysene)
$C_{22}H_{12}$=276
276
27
41
55
73
85
93
111
124
138
248
I
m/z



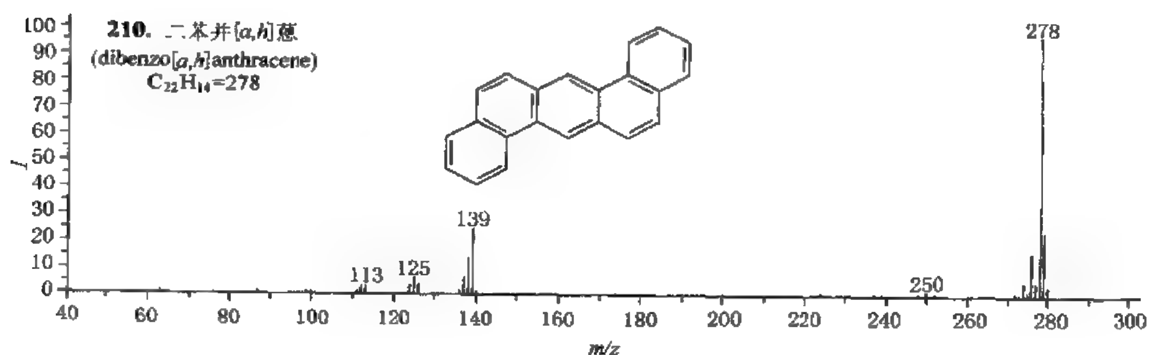
207. 并五苯
(pentacene)
$C_{22}H_{14}$=278
278
139
28
250
I
m/z

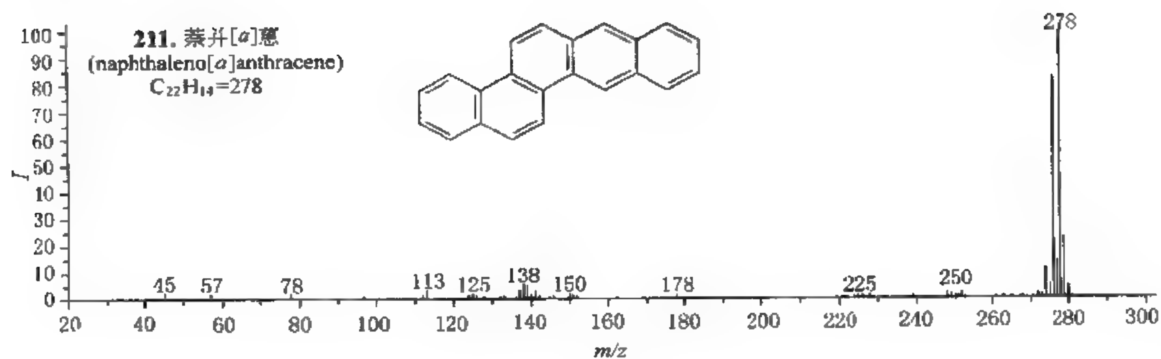
208. 二苯并[a,c]蒽
(dibenzo[a,c]anthracene)
$C_{22}H_{14}$=278
278
139
57
73
83
96
112
125
250
I
m/z

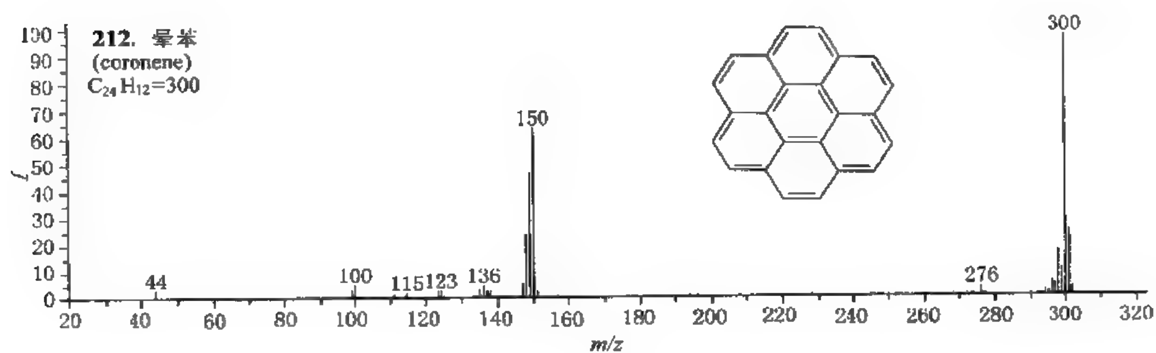



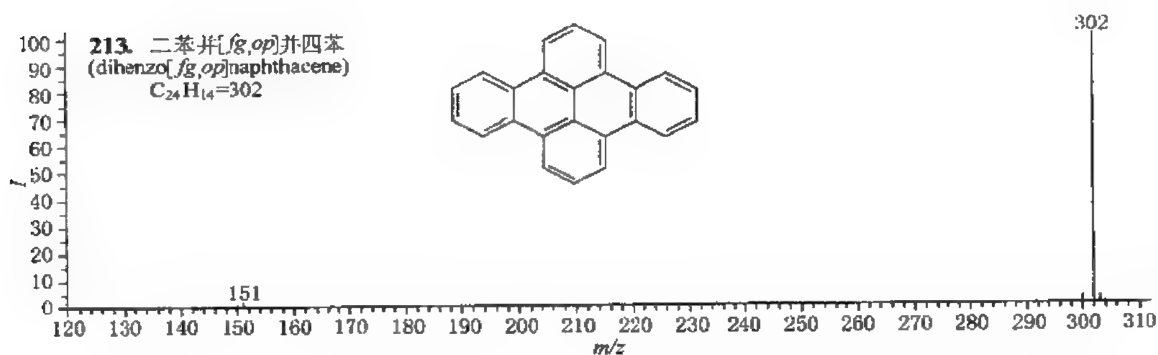
209. 茚并芘
(indenopyrene)
$C_{22}H_{12}$=276
276
138
112
124
224
248
I
m/z

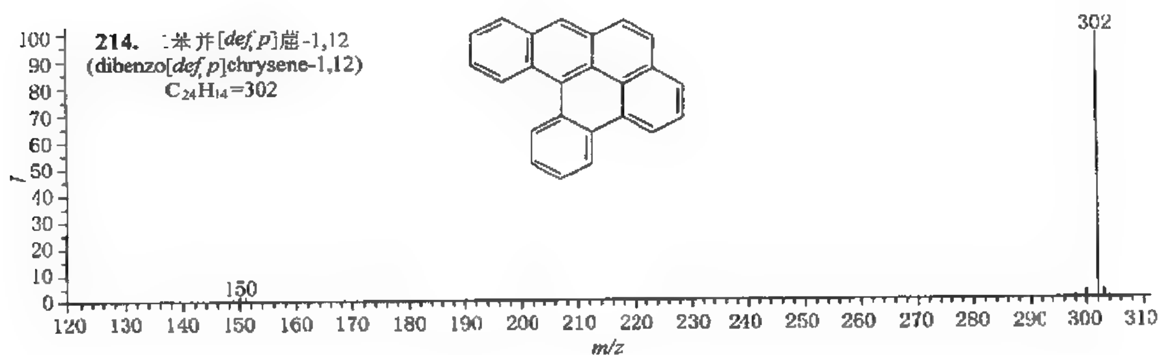



210. 二苯并[a,h]蒽
(dibenzo[a,h]anthracene)
$C_{22}H_{14}$=278
278
139
113
125
250
I
m/z


211. 萘并[a]蒽
(naphthaleno[a]anthracene)
$C_{22}H_{14}$=278
278
45
57
78
113
125
138
150
178
225
250
m/z
I


212. 晕苯
(coronene)
$C_{24}H_{12}$=300
300
150
44
100
115
123
136
276
m/z
I


213. 二苯并[fg,op]并四苯
(dibenzo[fg,op]naphthacene)
$C_{24}H_{14}$=302
302
151
m/z
I


214. 二苯并[def,p]䓛-1,12
(dibenzo[def,p]chrysene-1,12)
$C_{24}H_{14}$=302
302
150
m/z
I

# 第二节 卤代烃类

## 一、卤代烷类

1. 一卤甲烷类：

一卤甲烷的分子离子都是基峰，一氯甲烷（216）和一溴甲烷（217）尚有按天然重同位素比的强 M+2 离子。一氟甲烷（215）的 M−1 离子很强。4 个一卤甲烷（215～218）都出现甲基离子和较弱的卤素离子。

2. 二卤甲烷类：

4 个二卤甲烷（219～222）的分子离子都很强，主要裂解是失去一个卤原子。一氟一氯甲烷（223）和一氟一溴甲烷（224）的主要裂解是失去氟原子或失去氯、原子。

3. 三卤甲烷类：

4 个三卤甲烷（225～228）的主要裂解是连续失去 2 个卤原子，三氟甲烷(225)的M−1离子很强，四者的分子离子很弱或不出现。

4. 一卤乙烷类：

4 个一卤乙烷（229～232）的主要裂解是 M—$CH_3$ 和失去卤原子。

5. 1,1-二卤乙烷类：

1,1-二卤乙烷类化合物（233～235）的主要裂解是失甲基和失卤原子。

6. 1,2-二卤乙烷类

1,2-二卤乙烷类化合物（236～238）的主要裂解是连续失去卤原子，碳-碳键的裂解很弱。

7. 1,1,1-三卤乙烷类

1,1,1-三卤乙烷类化合物（239，240）的主要裂解是失甲基、失卤原子和失卤化氢，分子离子极弱或不出现。

8. 三卤乙烷类

三卤乙烷类化合物（241～243）的主要裂解是 M—$CH_2X$、M—X 和 M—HX。

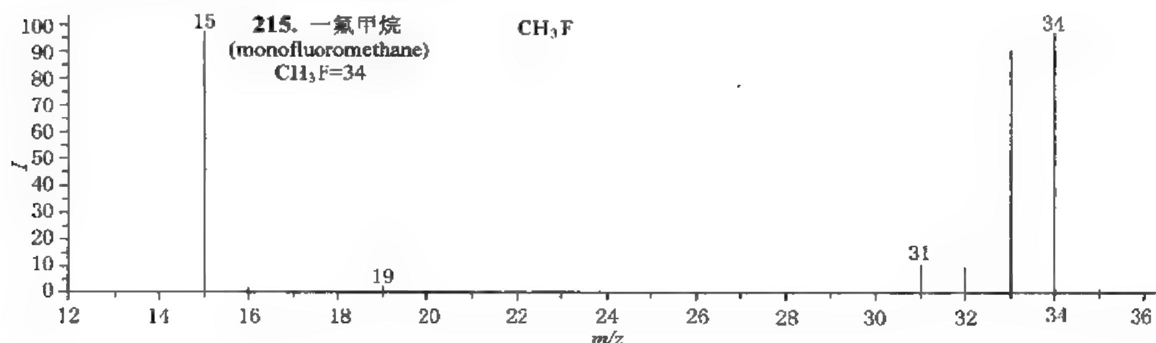
9. 四卤乙烷类

四卤乙烷类化合物（244，245）的主要裂解是 M—X，M—2X，M—3X—H 和 M—$CHX_2$。

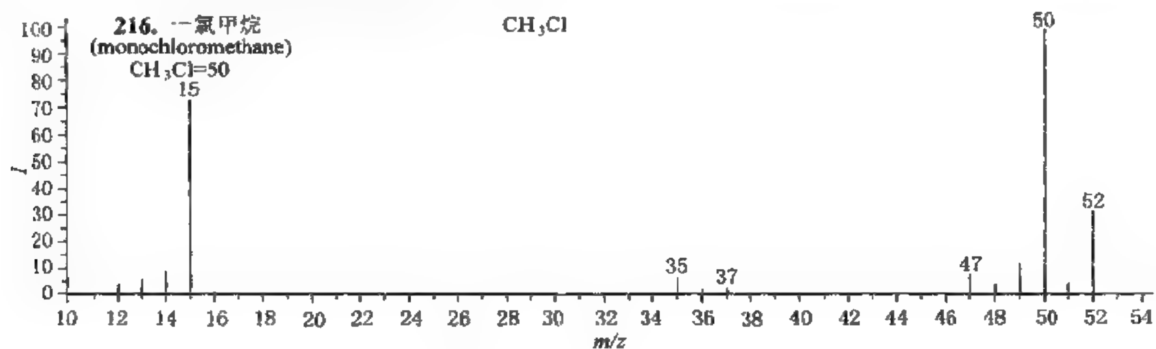
10. 六卤乙烷类

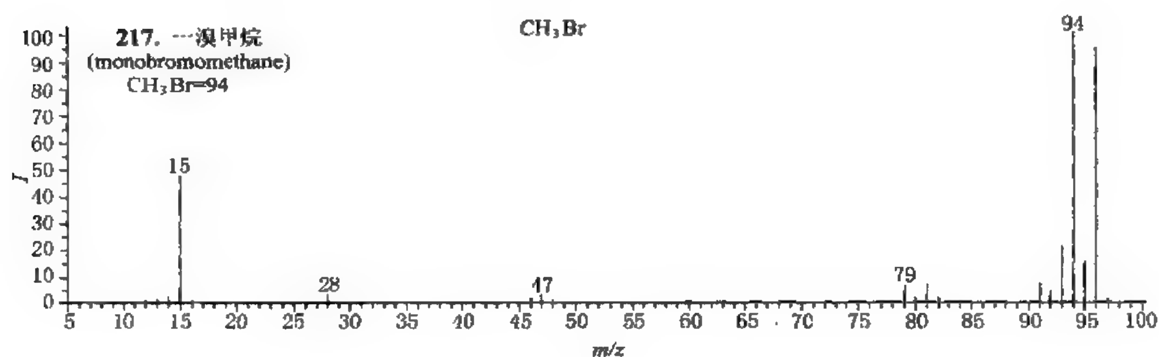
六卤乙烷类化合物（246，247）的分子离子极弱或不出现，主要裂解是连续失去 5 个卤原子和裂解生成 $CX_3$，$CX_2$ 和 CX 离子。

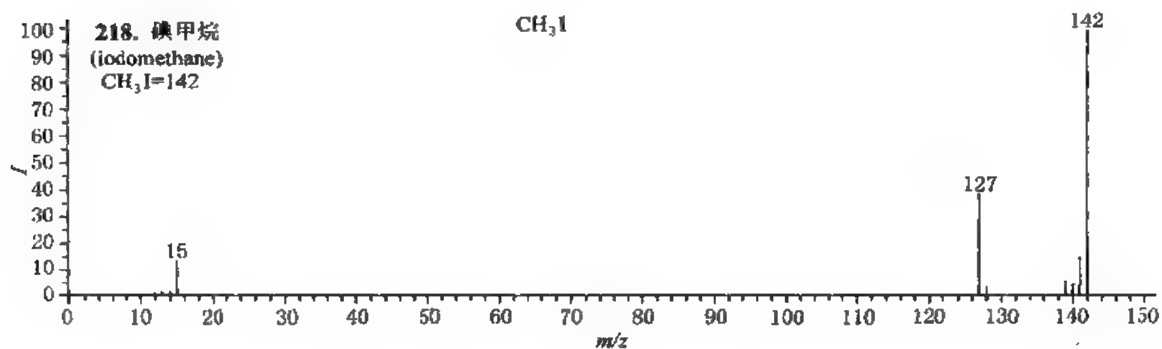
11. 卤代丙烷、丁烷和戊烷类

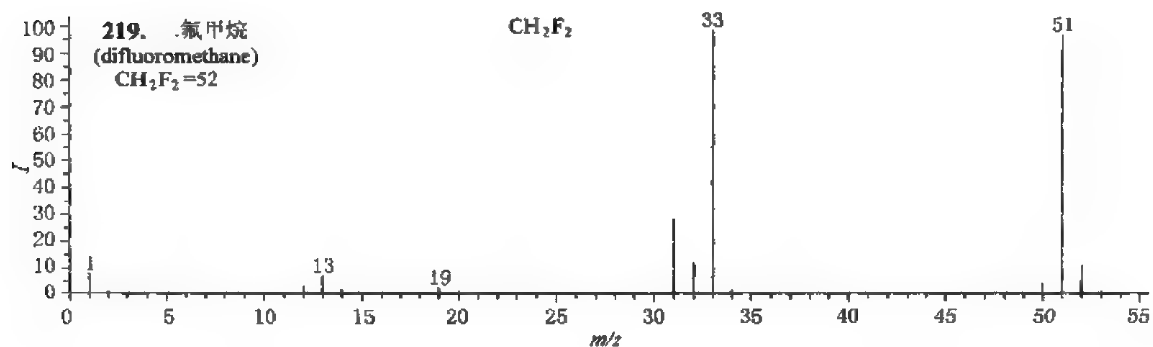


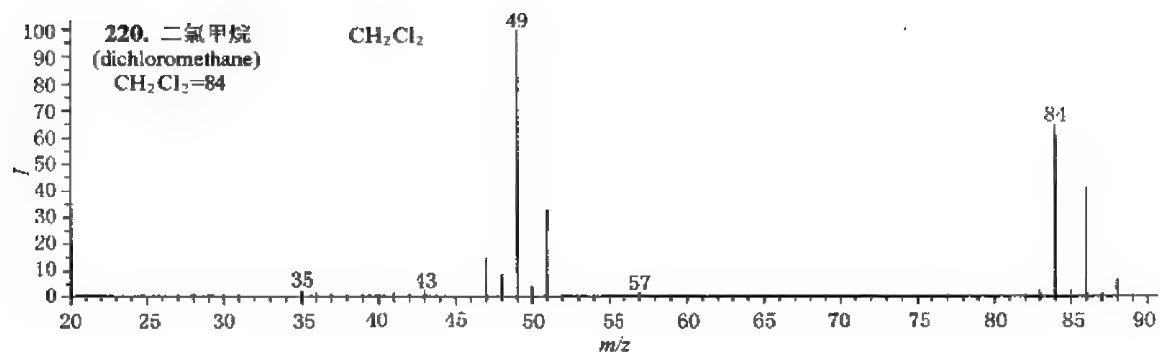
一氯叔丁烷（248）是失去甲基，1,5-二氯戊烷（249）是连续失去氯化氢，溴代和碘代烷类（250～262）都是失去溴和碘原子。

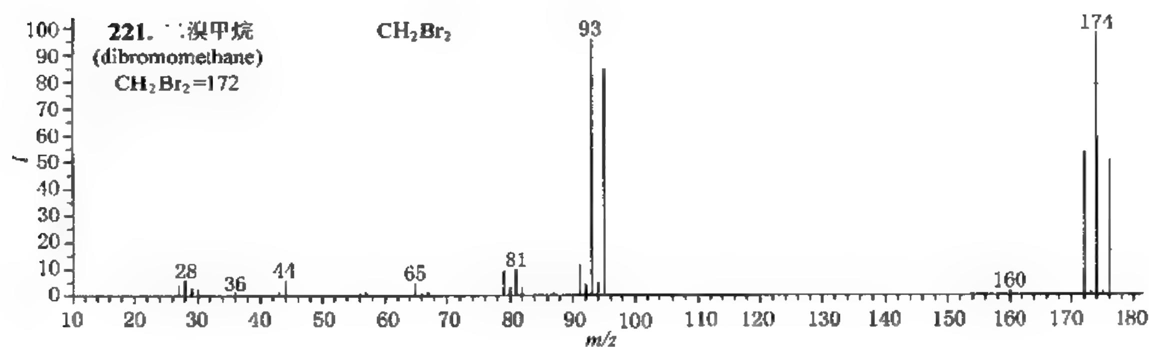


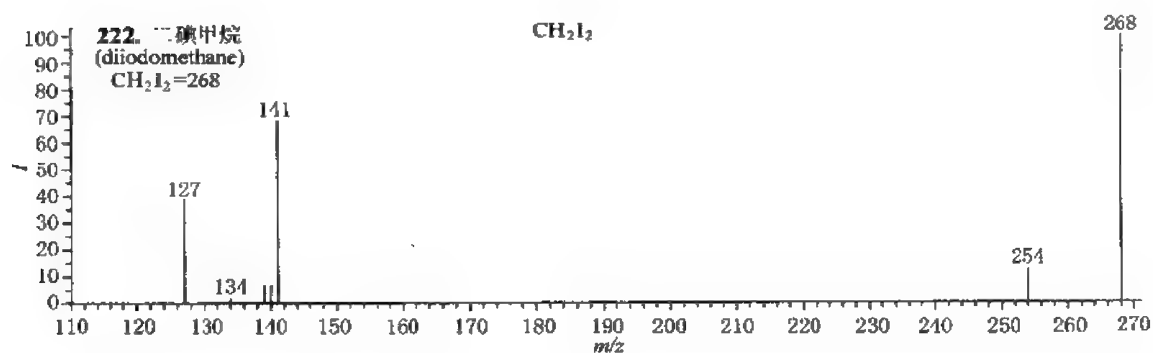



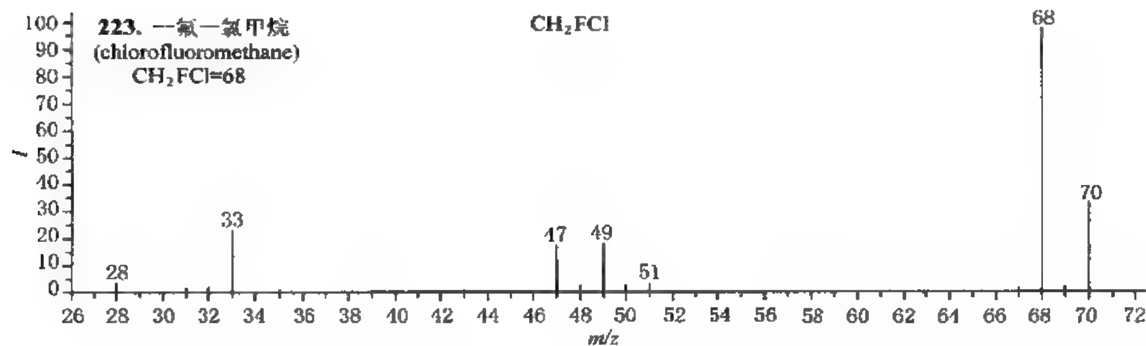



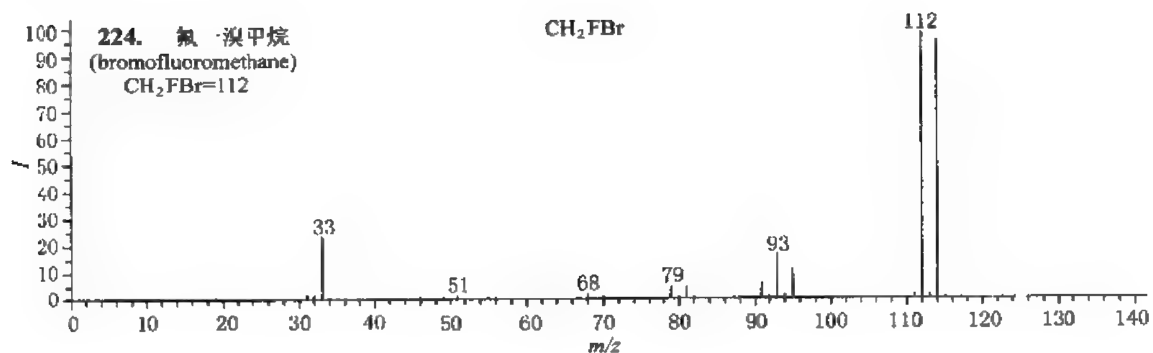



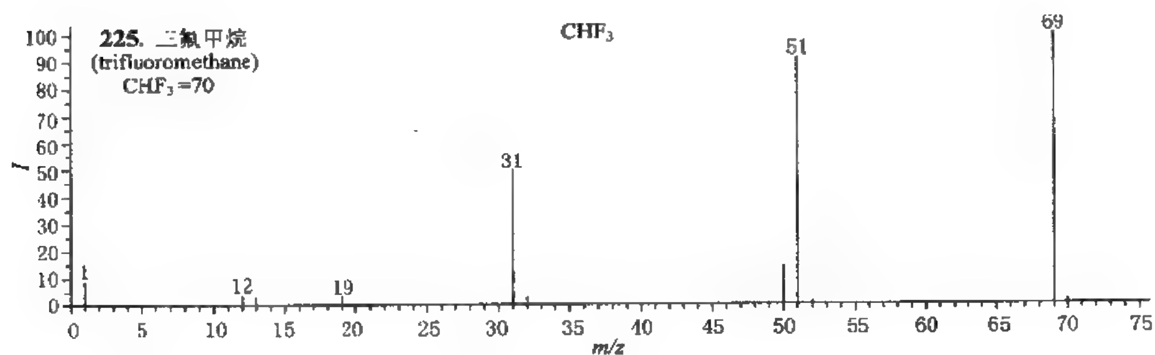

220. 二氯甲烷
(dichloromethane)
$CH_2Cl_2$=84
$CH_2Cl_2$
49
84
35
43
57
I
m/z

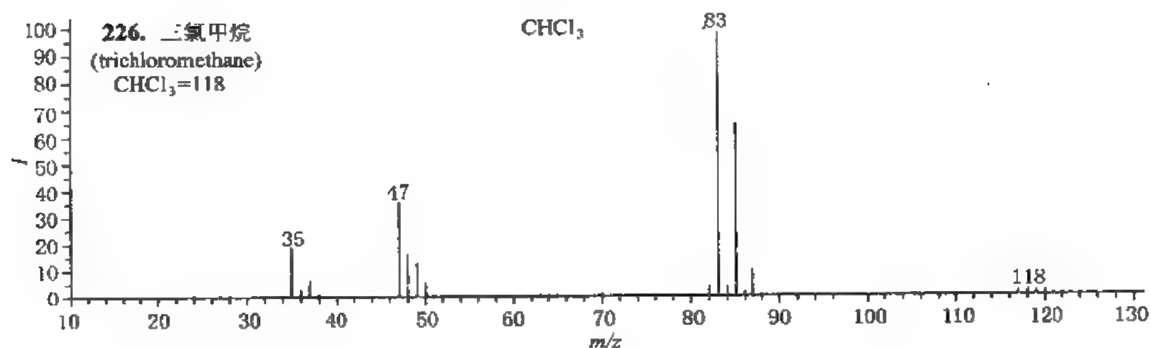

221. 二溴甲烷
(dibromomethane)
$CH_2Br_2$=172
$CH_2Br_2$
93
174
28
36
44
65
81
160
I
m/z

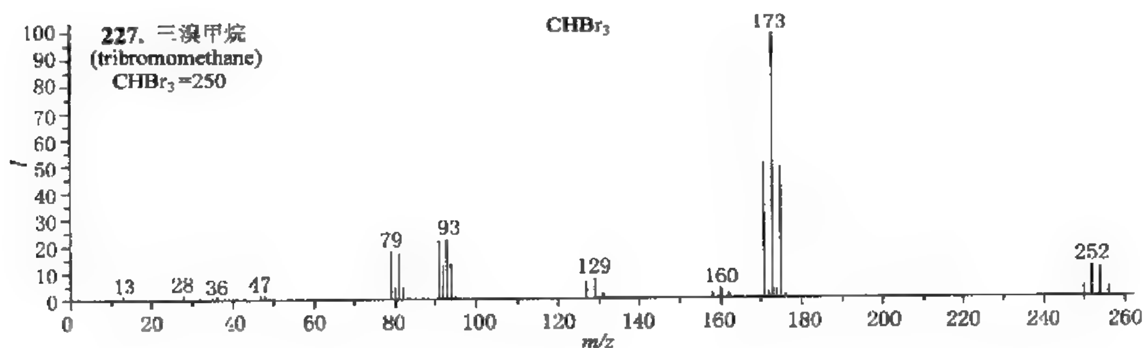

222. 二碘甲烷
(diiodomethane)
$CH_2I_2$=268
$CH_2I_2$
268
141
127
134
254
I
m/z

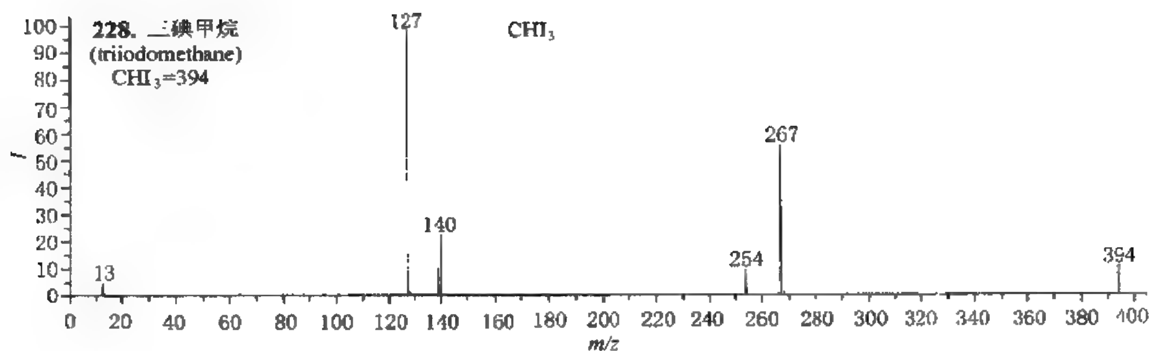

223. 一氟一氯甲烷
(chlorofluoromethane)
$CH_2FCl$=68
$CH_2FCl$
68
70
33
47
49
28
51
I
m/z

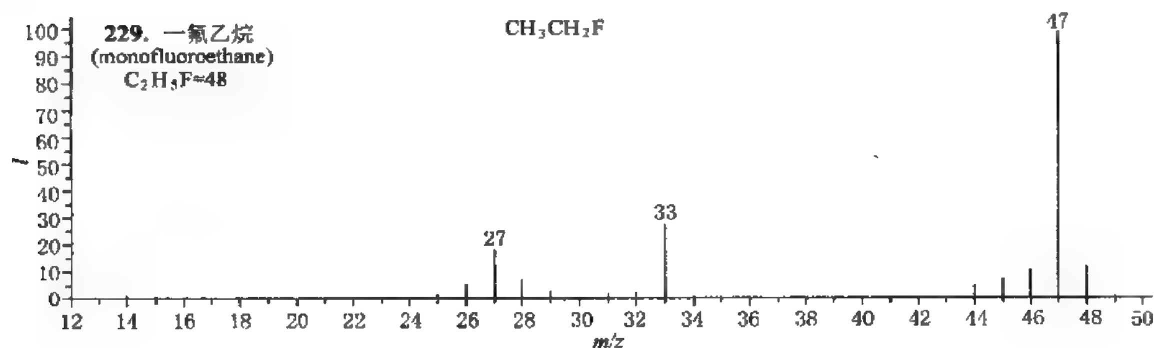

224. 氟一溴甲烷
(bromofluoromethane)
$CH_2FBr$=112
$CH_2FBr$
112
33
51
68
79
93
m/z
I

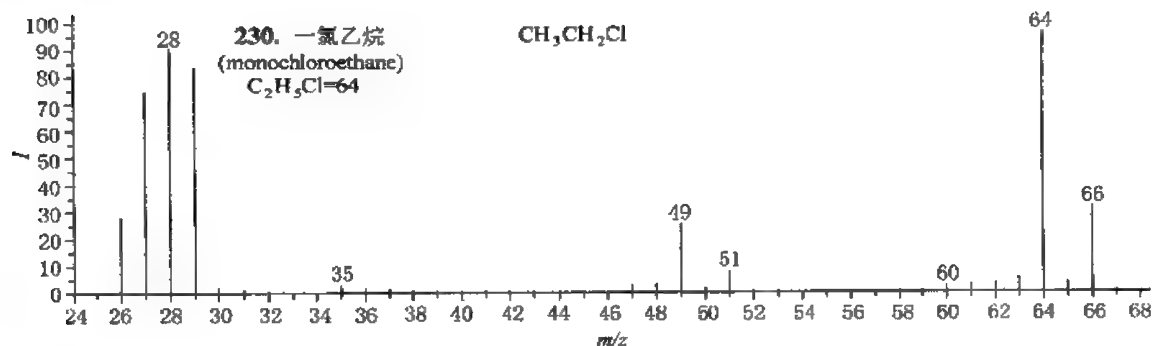

225. 三氟甲烷
(trifluoromethane)
$CHF_3$=70
$CHF_3$
69
51
31
1
12
19
m/z
I

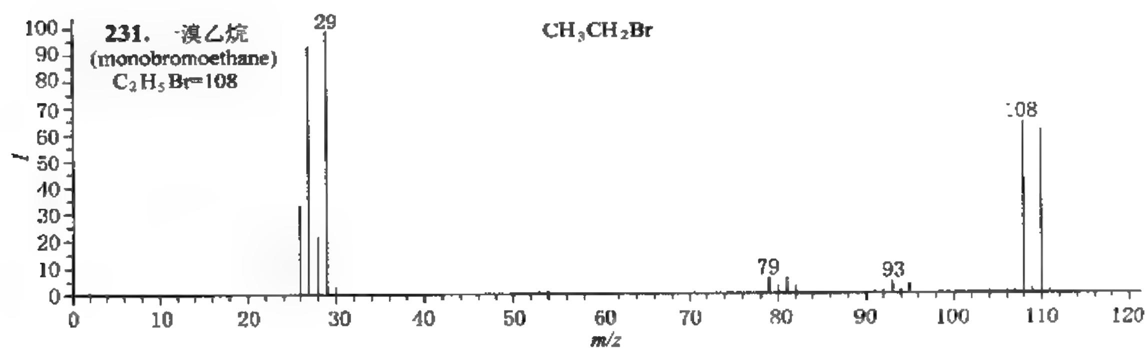

226. 三氯甲烷
(trichloromethane)
$CHCl_3$=118
$CHCl_3$
83
47
35
118
m/z
I

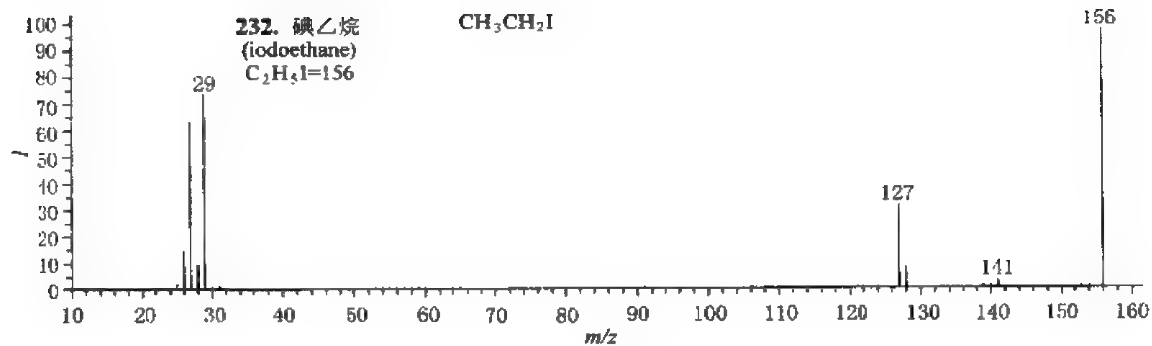

227. 三溴甲烷
(tribromomethane)
$CHBr_3$=250
$CHBr_3$
173
93
79
129
160
252
13
28
36
47
m/z
I


228. 三碘甲烷
(triiodomethane)
$CHI_3$=394
$CHI_3$
127
267
140
254
394
13
I
m/z

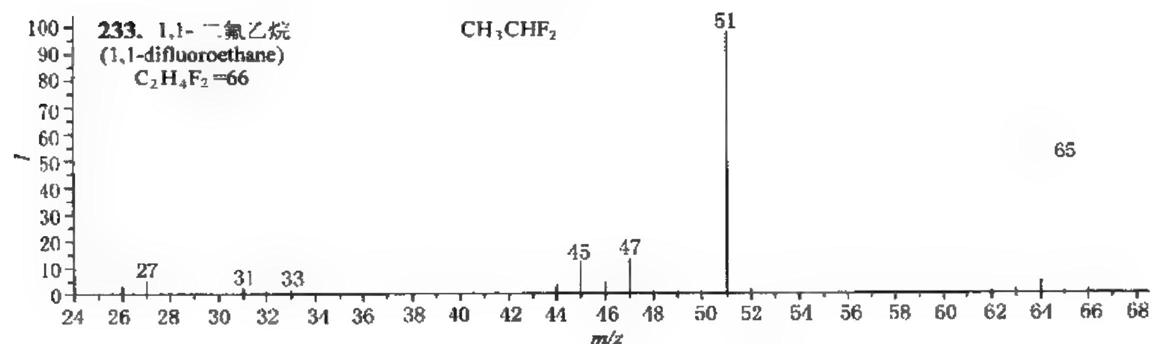

229. 一氟乙烷
(monofluoroethane)
$C_2H_5F$=48
$CH_3CH_2F$
47
33
27
I
m/z


230. 一氯乙烷
(monochloroethane)
$C_2H_5Cl$=64
$CH_3CH_2Cl$
28
64
66
49
51
35
60
I
m/z

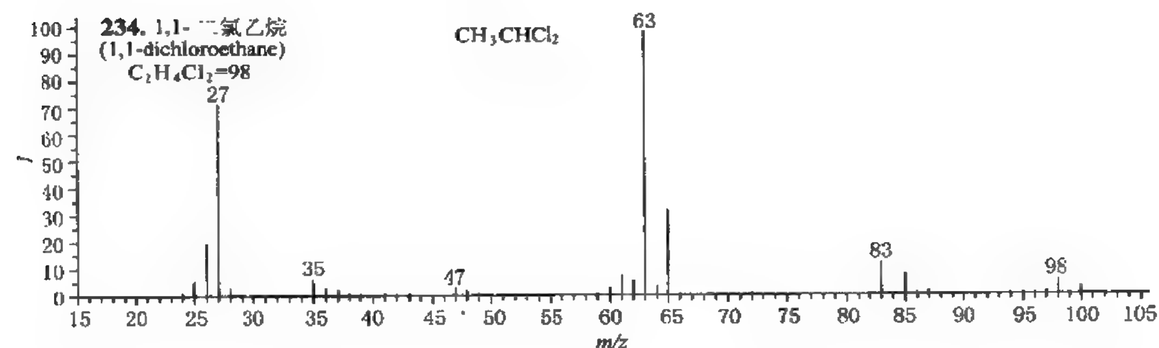

231. 一溴乙烷
(monobromoethane)
$C_2H_5Br$=108
$CH_3CH_2Br$
29
108
79
93
I
m/z



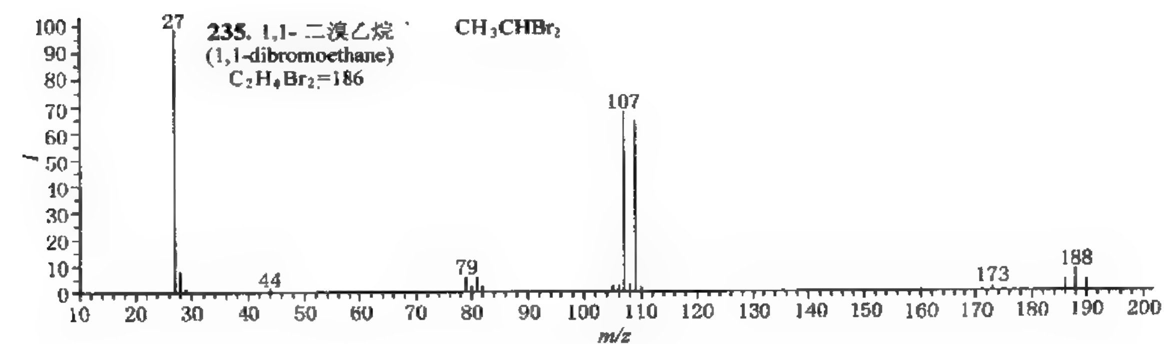
232. 碘乙烷
(iodoethane)
C₂H₅I=156
CH₃CH₂I
29
127
141
156
I
m/z

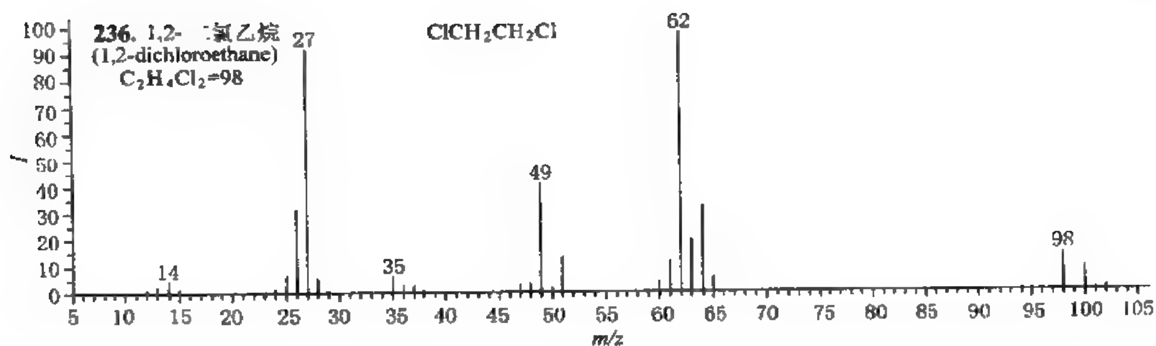
233. 1,1-二氟乙烷
(1,1-difluoroethane)
C₂H₄F₂=66
CH₃CHF₂
27
31
33
45
47
51
65
I
m/z

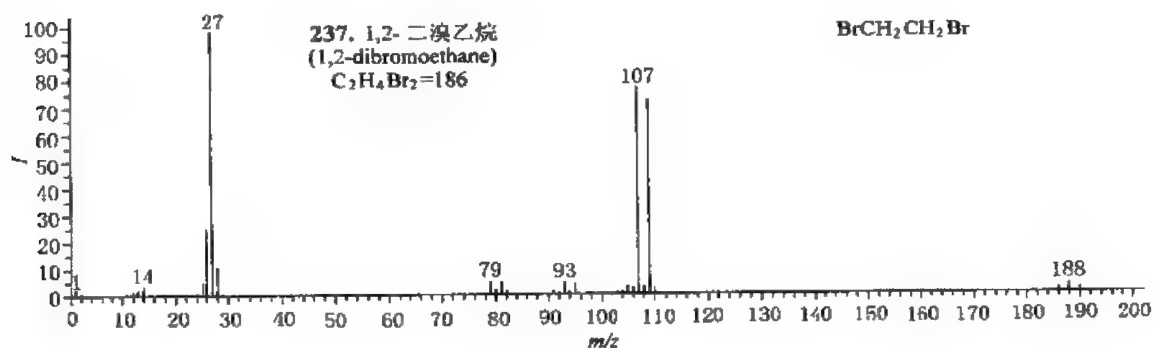



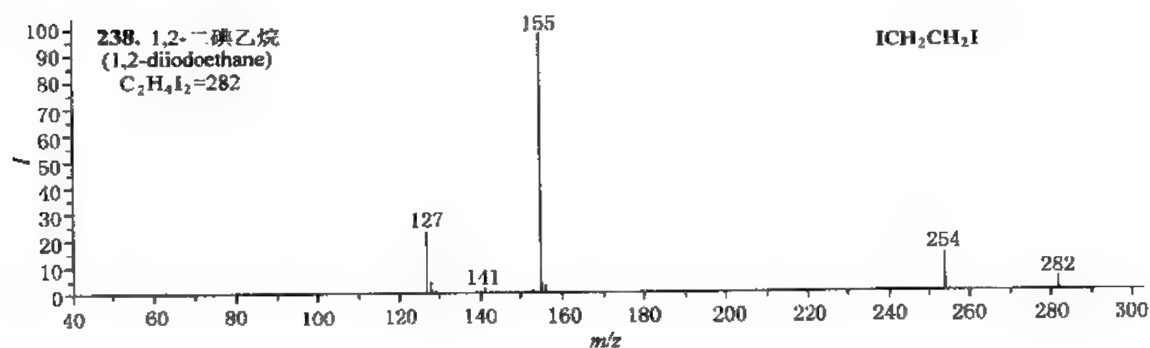
234. 1,1-二氯乙烷
(1,1-dichloroethane)
C₂H₄Cl₂=98
CH₃CHCl₂
27
35
47
63
83
98
I
m/z

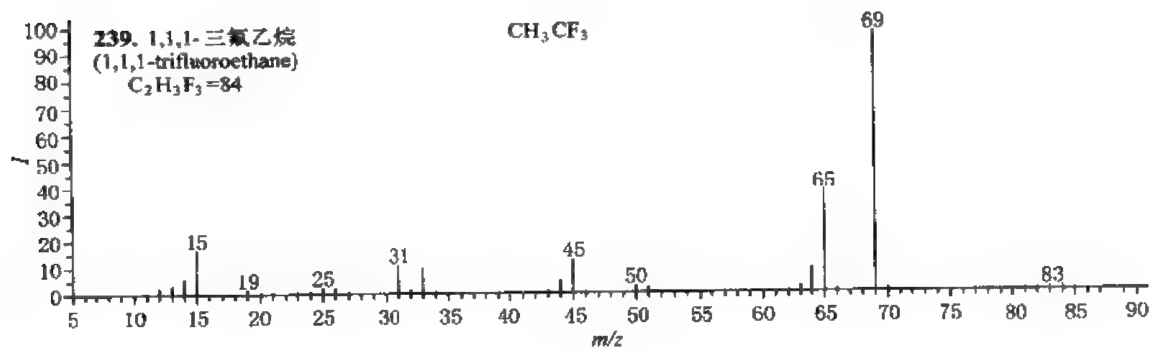



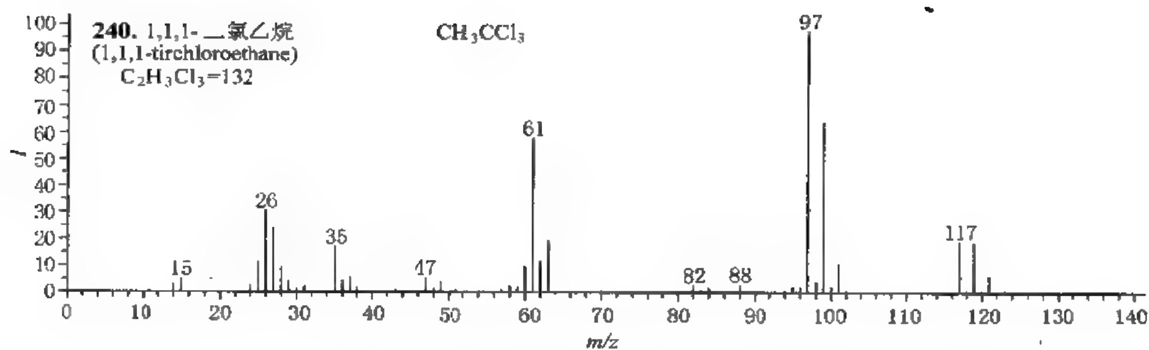
235. 1,1-二溴乙烷
(1,1-dibromoethane)
C₂H₄Br₂=186
CH₃CHBr₂
27
44
79
107
173
188
I
m/z


236. 1,2-二氯乙烷
(1,2-dichloroethane)
C2H4Cl2=98
ClCH2CH2Cl
27
62
49
35
14
98
I
m/z

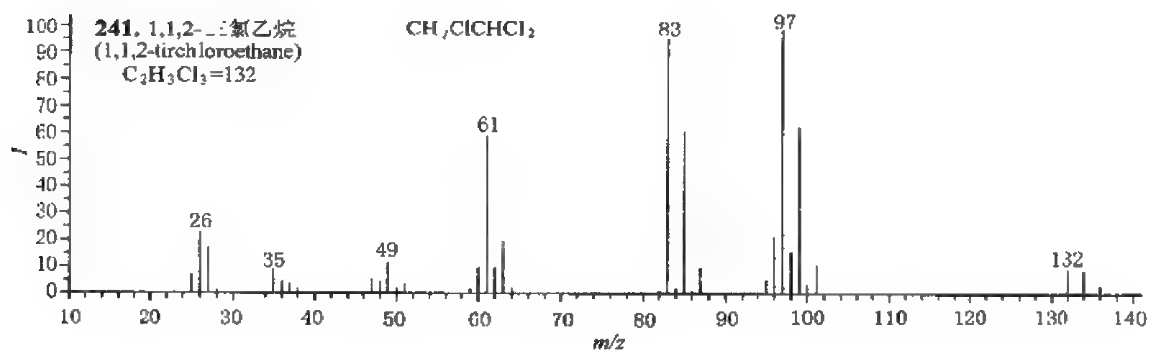

237. 1,2-二溴乙烷
(1,2-dibromoethane)
C2H4Br2=186
BrCH2CH2Br
27
107
79
93
14
188
I
m/z


238. 1,2-二碘乙烷
(1,2-diiodoethane)
C2H4I2=282
ICH2CH2I
155
127
141
254
282
I
m/z

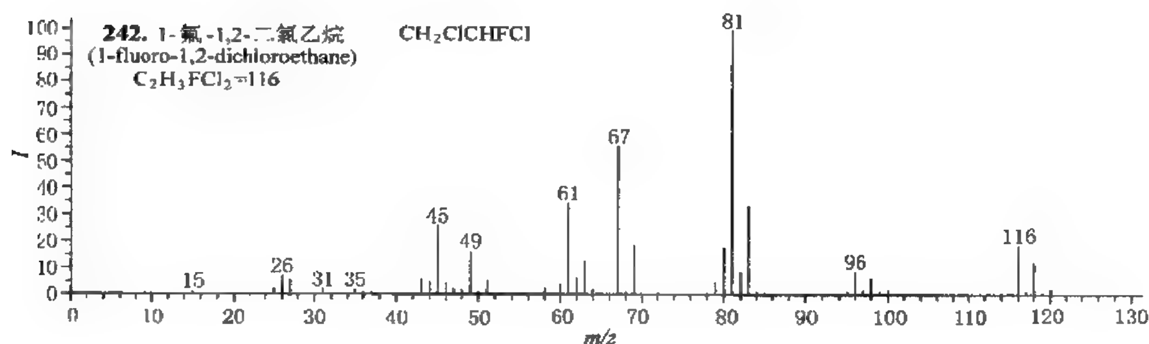

239. 1,1,1-三氟乙烷
(1,1,1-trifluoroethane)
C2H3F3=84
CH3CF3
69
65
15
19
25
31
45
50
83
I
m/z



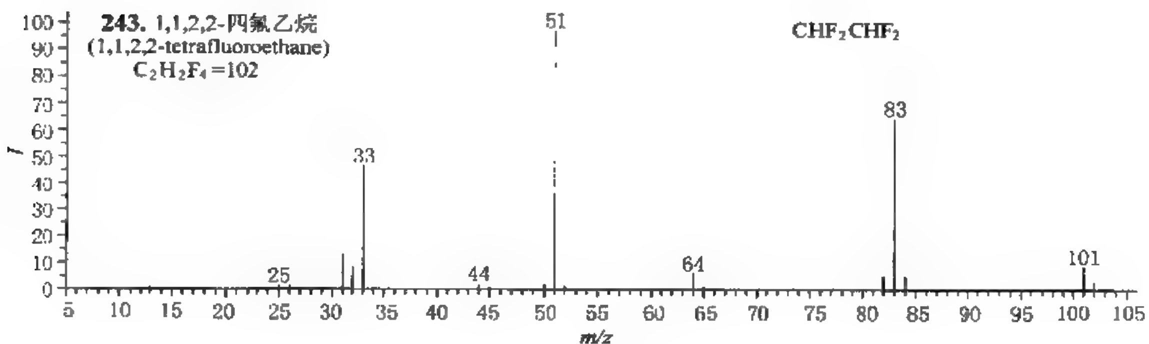
240. 1,1,1-三氯乙烷
(1,1,1-tirchloroethane)
$C_2H_3Cl_3$=132
$CH_3CCl_3$
97
61
26
35
117
15
47
82
88
I
m/z

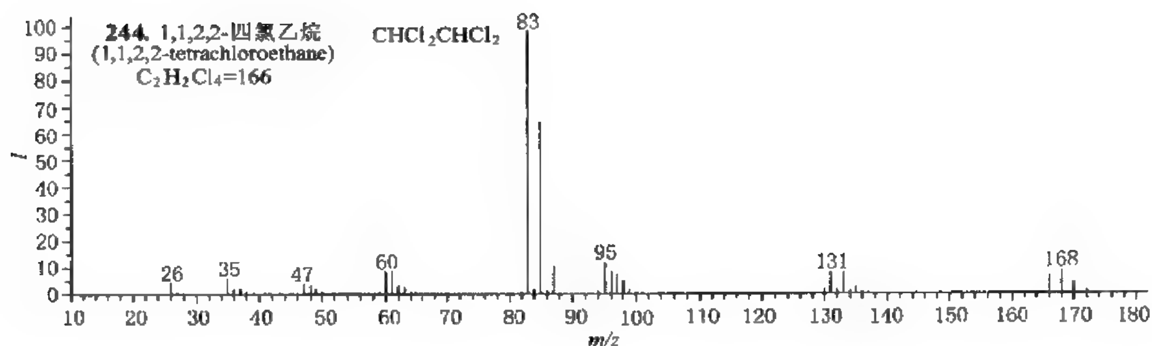
241. 1,1,2-三氯乙烷
(1,1,2-tirchloroethane)
$C_2H_3Cl_3$=132
$CH_2ClCHCl_2$
83
97
61
26
35
49
132
I
m/z

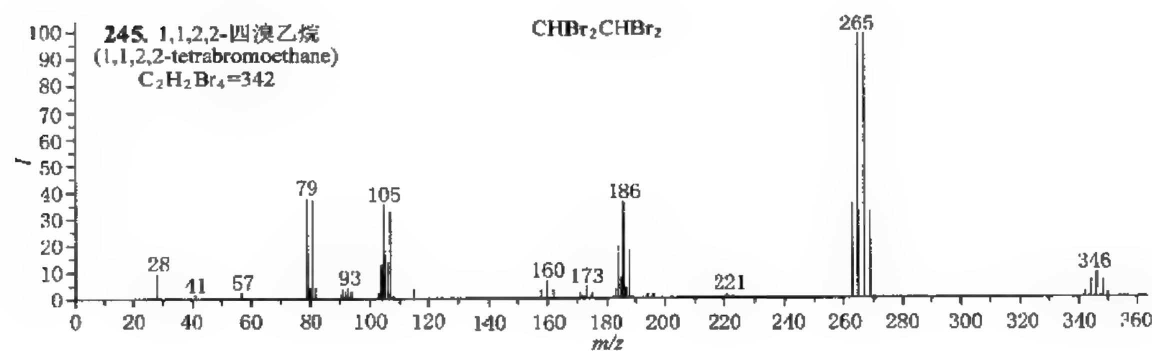



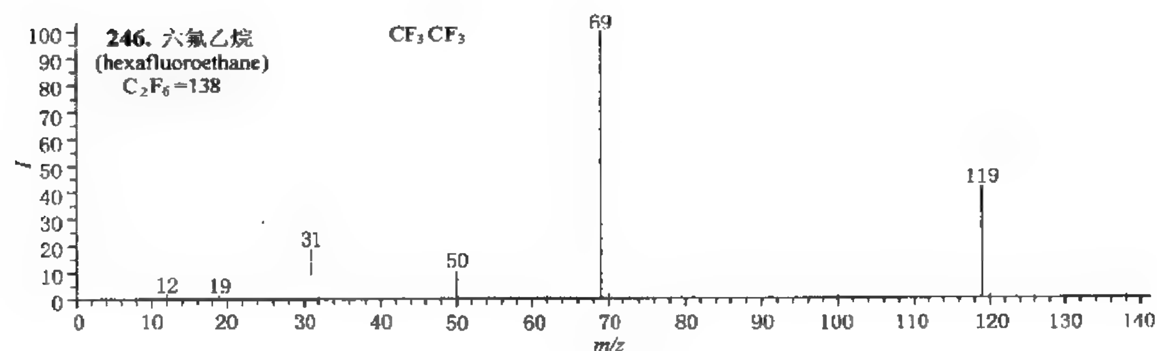
242. 1-氟-1,2-二氯乙烷
(1-fluoro-1,2-dichloroethane)
$C_2H_3FCl_2$=116
$CH_2ClCHFCl$
81
67
61
45
49
116
26
96
15
31
35
I
m/z

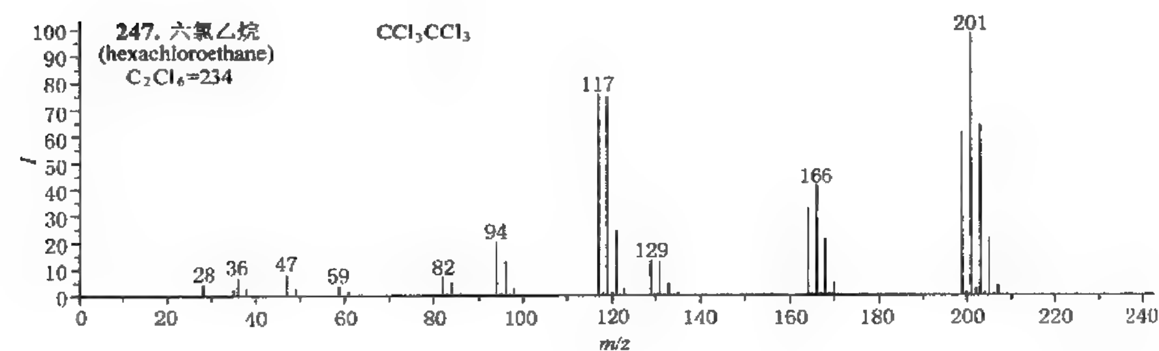



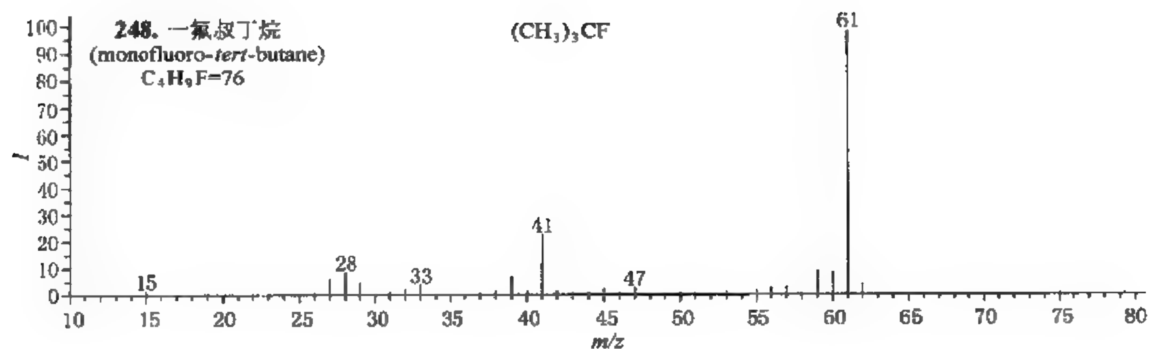
243. 1,1,2,2-四氟乙烷
(1,1,2,2-tetrafluoroethane)
$C_2H_2F_4$=102
$CHF_2CHF_2$
51
83
33
64
101
25
44
I
m/z

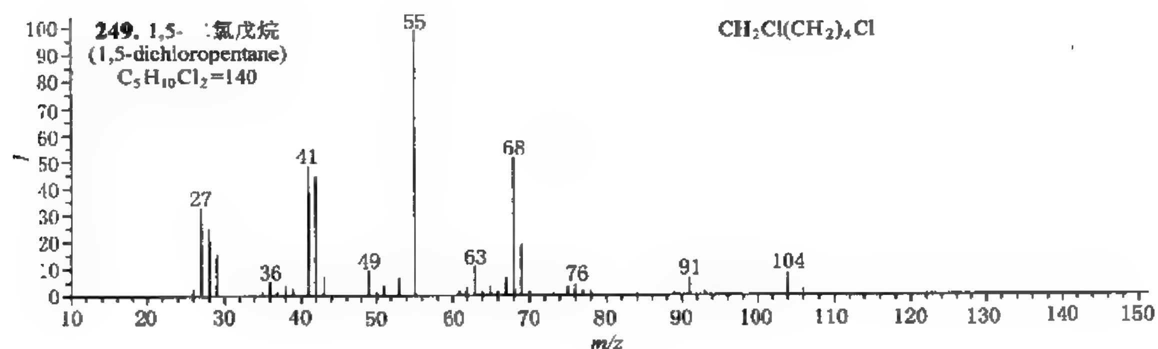

244. 1,1,2,2-四氯乙烷
(1,1,2,2-tetrachloroethane)
C2H2Cl4=166
CHCl2CHCl2
83
95
131
168
60
26
35
47
I
m/z

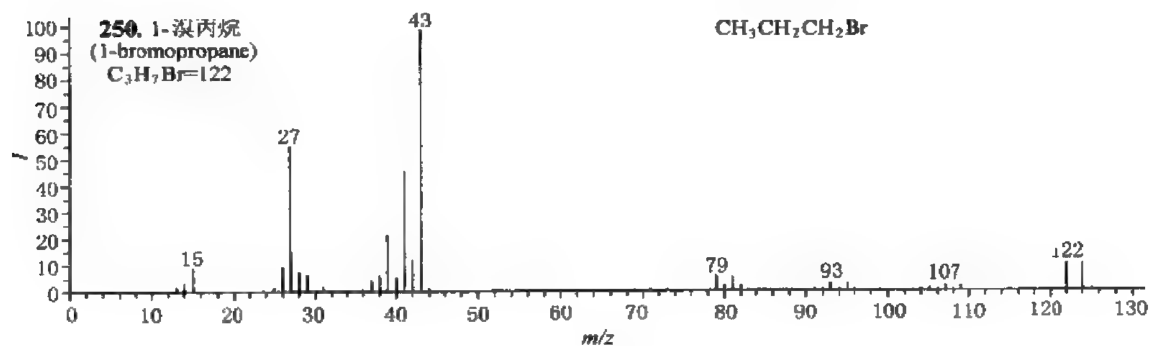

245. 1,1,2,2-四溴乙烷
(1,1,2,2-tetrabromoethane)
C2H2Br4=342
CHBr2CHBr2
265
79
105
186
28
41
57
93
160
173
221
346
I
m/z

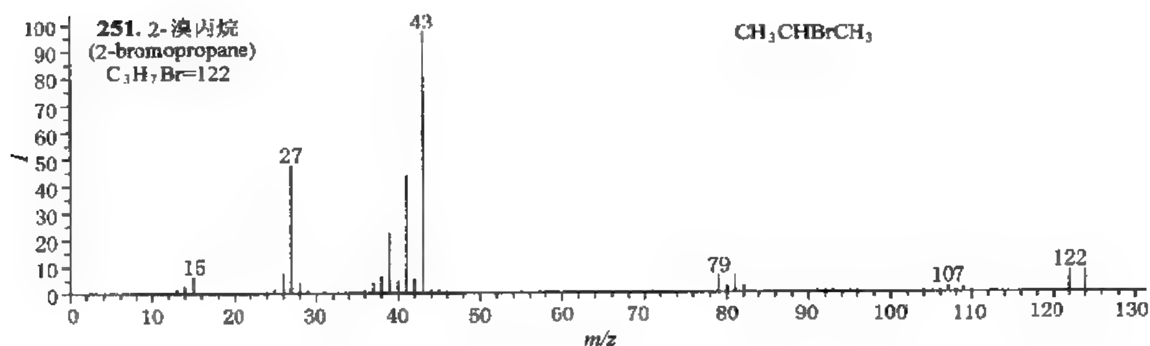

246. 六氟乙烷
(hexafluoroethane)
C2F6=138
CF3CF3
69
119
31
50
12
19
I
m/z

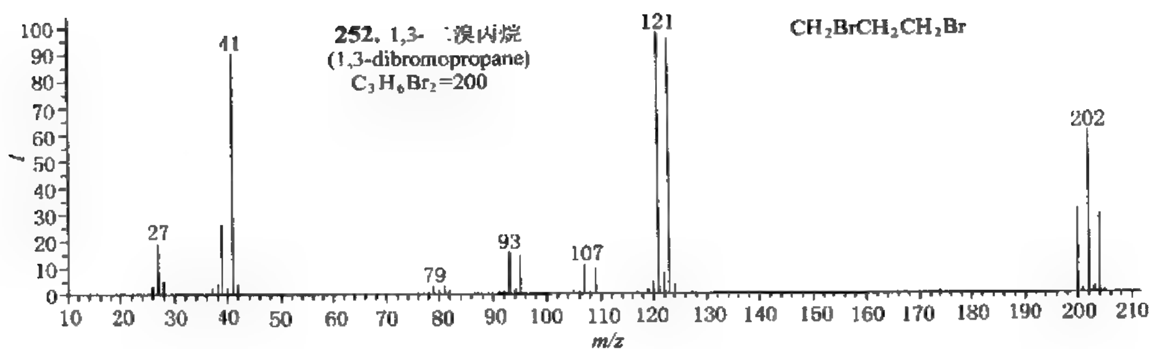

247. 六氯乙烷
(hexachloroethane)
C2Cl6=234
CCl3CCl3
201
117
166
94
129
28
36
47
59
82
I
m/z

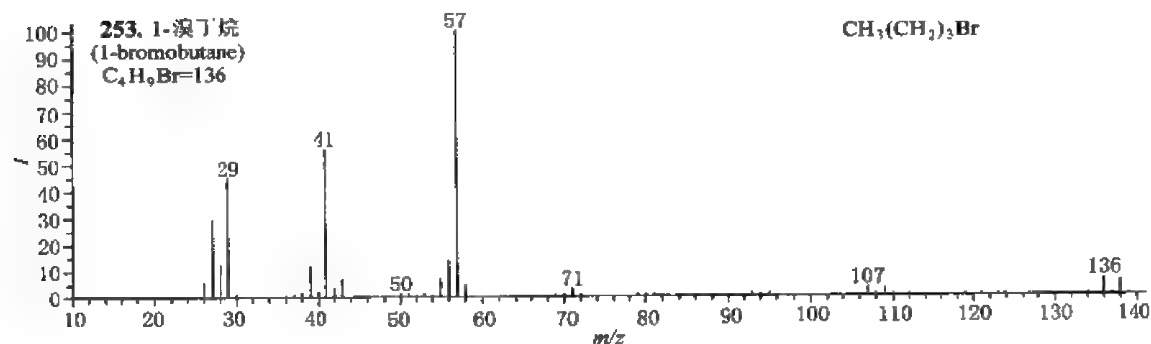

248. 一氟叔丁烷
(monofluoro-*tert*-butane)
C4H9F=76
(CH3)3CF
61
41
28
15
33
47
m/z
I

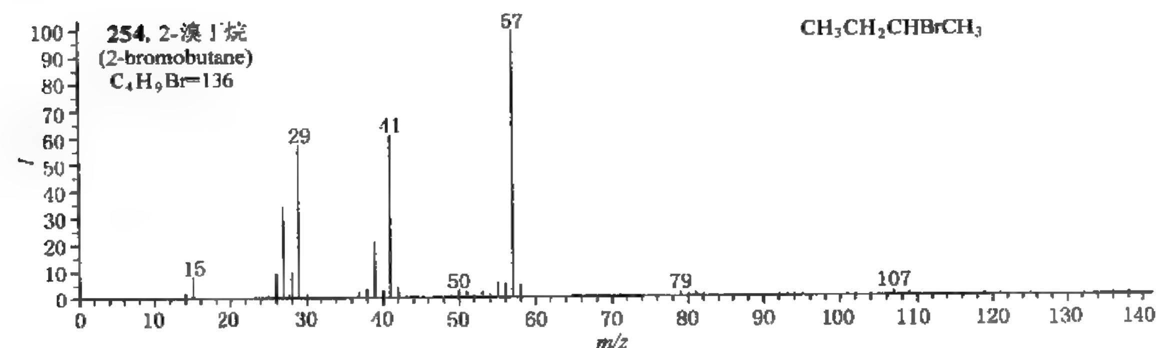

249. 1,5-二氯戊烷
(1,5-dichloropentane)
C5H10Cl2=140
CH2Cl(CH2)4Cl
55
41
68
27
36
49
63
76
91
104
m/z
I

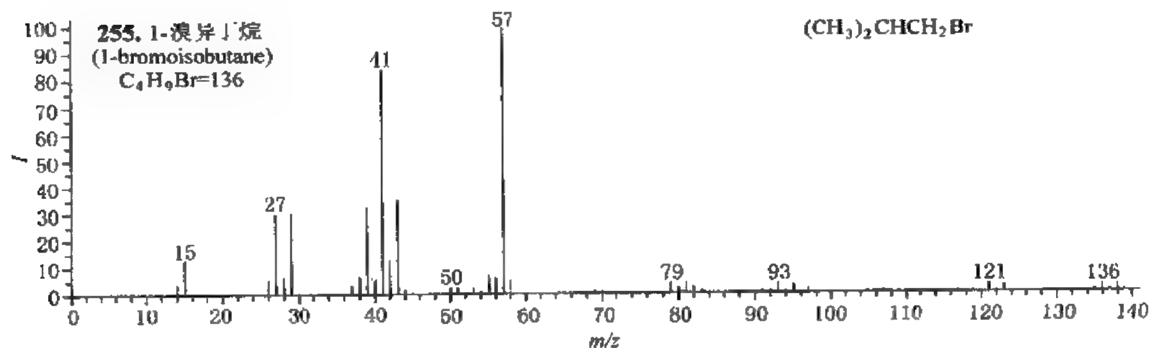

250. 1-溴丙烷
(1-bromopropane)
C3H7Br=122
CH3CH2CH2Br
43
27
15
79
93
107
122
m/z
I

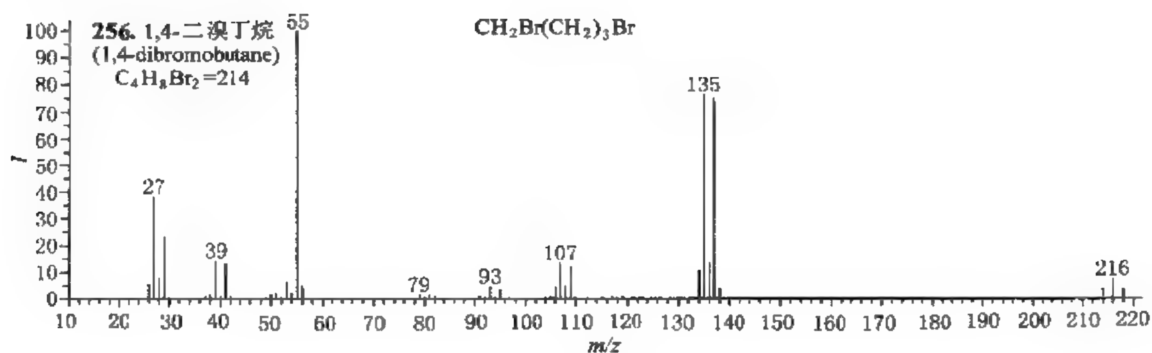

251. 2-溴丙烷
(2-bromopropane)
C3H7Br=122
CH3CHBrCH3
43
27
15
79
107
122
m/z
I

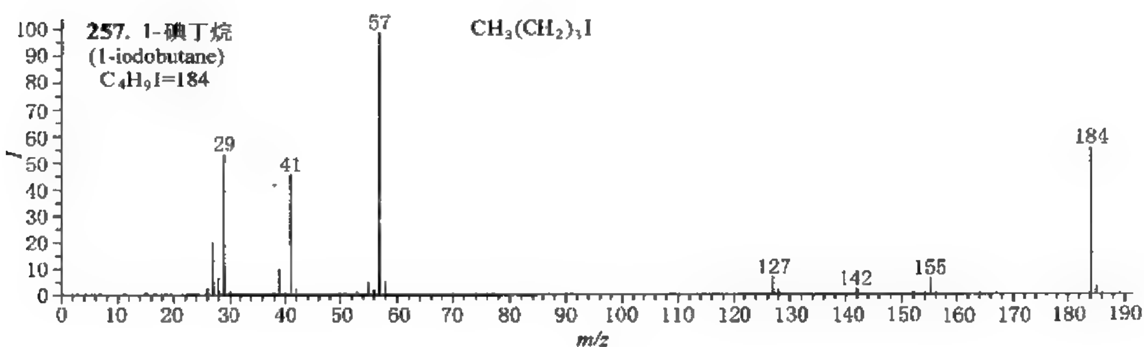

252. 1,3-二溴丙烷
(1,3-dibromopropane)
$C_3H_6Br_2$=200
$CH_2BrCH_2CH_2Br$
41
27
79
93
107
121
202
I
m/z

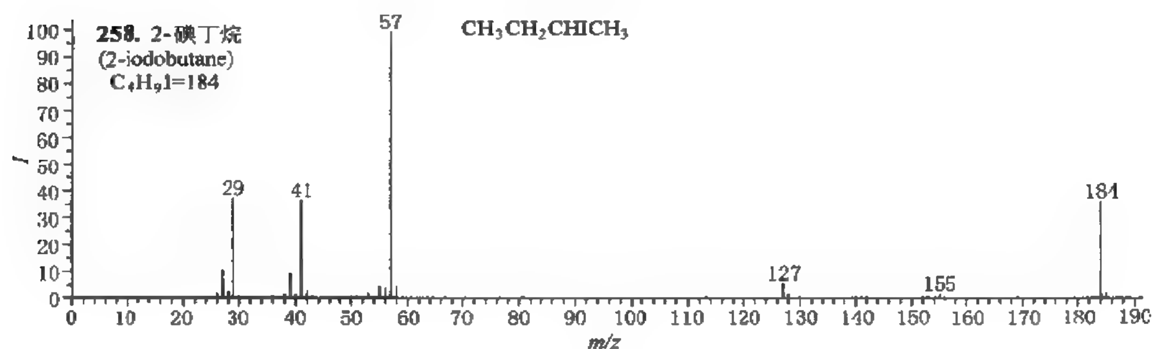

253. 1-溴丁烷
(1-bromobutane)
$C_4H_9Br$=136
$CH_3(CH_2)_3Br$
29
41
57
50
71
107
136
I
m/z

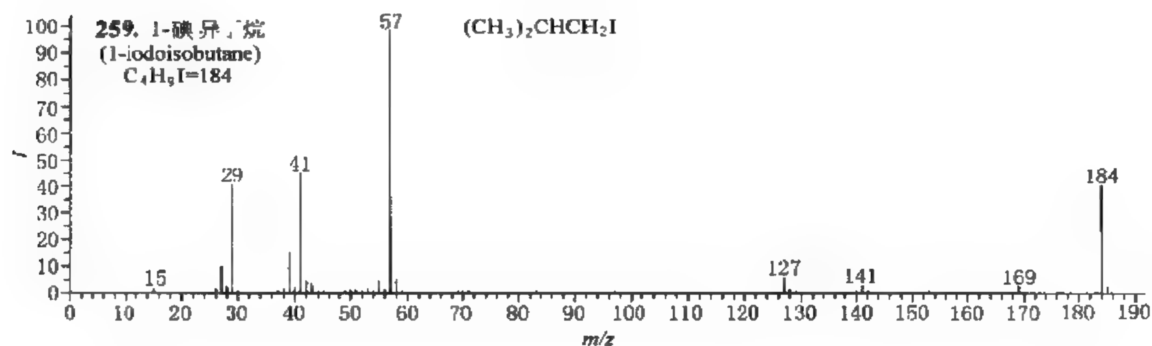

254. 2-溴丁烷
(2-bromobutane)
$C_4H_9Br$=136
$CH_3CH_2CHBrCH_3$
15
29
41
57
50
79
107
I
m/z

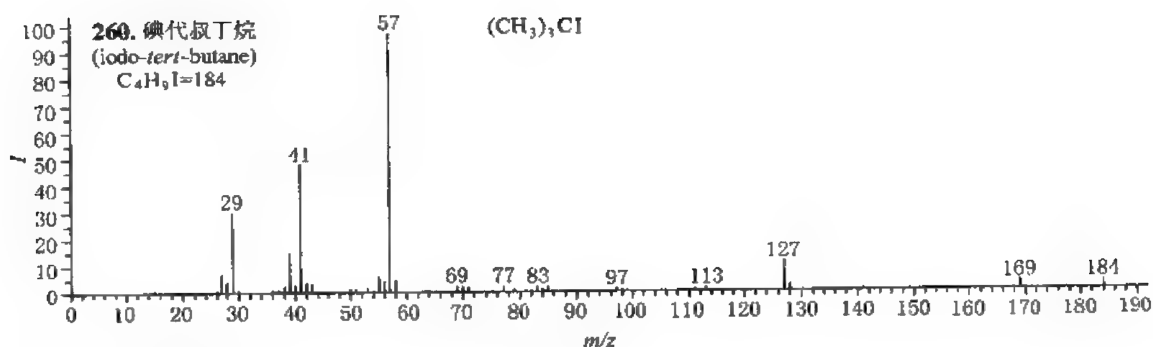

255. 1-溴异丁烷
(1-bromoisobutane)
$C_4H_9Br$=136
$(CH_3)_2CHCH_2Br$
15
27
41
57
50
79
93
121
136
I
m/z

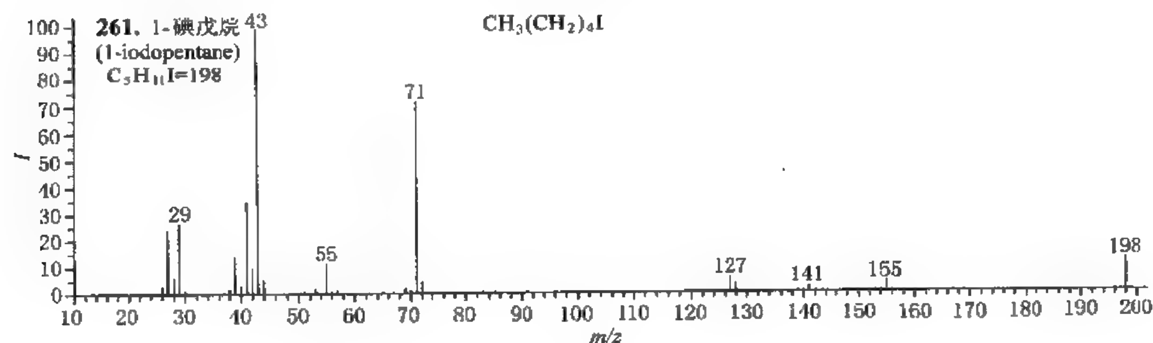

256. 1,4-二溴丁烷
(1,4-dibromobutane)
$C_4H_8Br_2$=214
$CH_2Br(CH_2)_3Br$
55
135
27
39
107
79
93
216
I
m/z

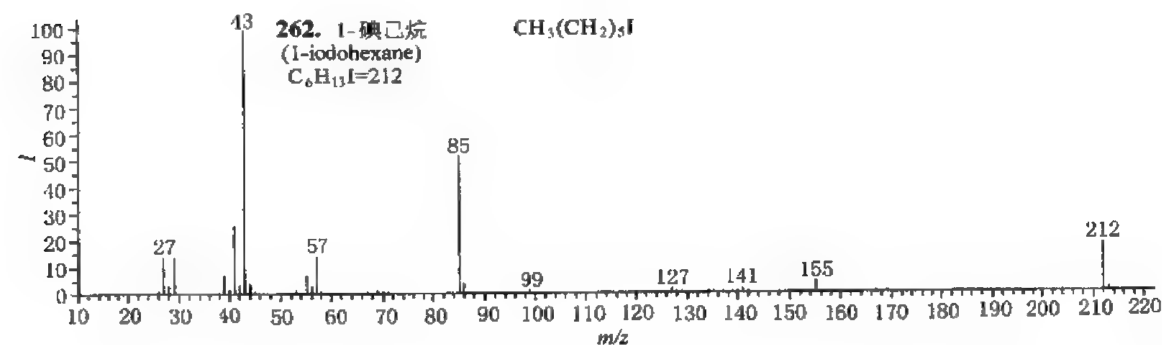

257. 1-碘丁烷
(1-iodobutane)
$C_4H_9I$=184
$CH_3(CH_2)_3I$
57
29
41
184
127
142
155
I
m/z


258. 2-碘丁烷
(2-iodobutane)
$C_4H_9I$=184
$CH_3CH_2CHICH_3$
57
29
41
184
127
155
I
m/z


259. 1-碘异丁烷
(1-iodoisobutane)
$C_4H_9I$=184
$(CH_3)_2CHCH_2I$
57
29
41
184
15
127
141
169
I
m/z

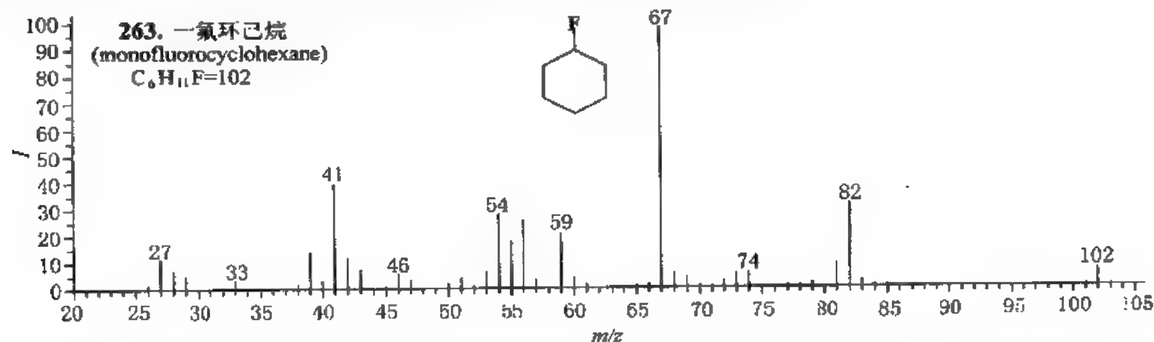


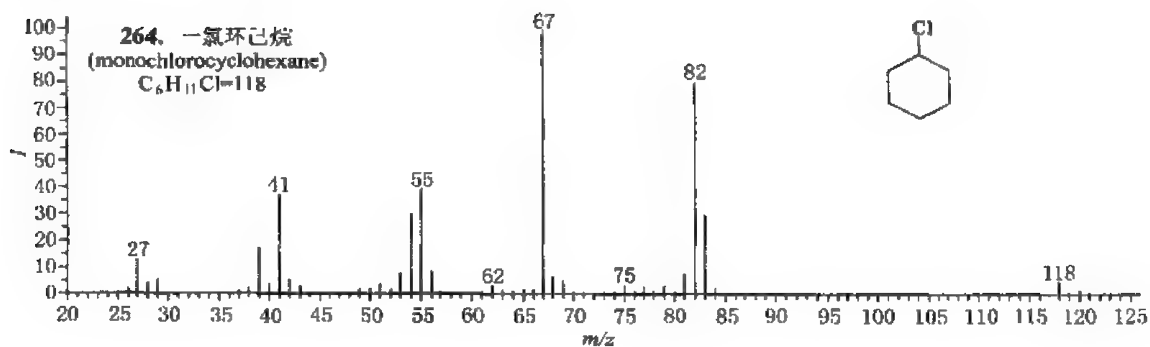



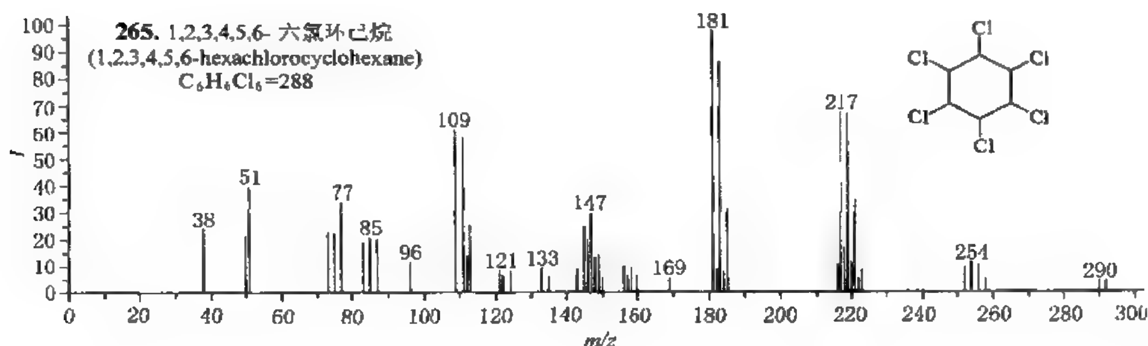




## 二、卤代环烷类

一氟环己烷（263）的主要裂解是失去氟化氢，然后是重排失去甲基及进行 RDA 裂解。一氯环己烷（264）既能失氯也能失氯化氢，然后也是重排失甲基和进行 RDA 裂解。1,2,3,4,5,6-六氯环己烷（265）的主要裂解是连续失去氯原子或氯化氢。






## 三、卤代烯类

(1) 3个一卤（氟、氯、溴）乙烯（266～268）的主要裂解是失去卤原子和卤化氢，一氟乙烯（266）还能失氢。

(2) 不论是1,1-二卤乙烯（269，271）还是1,2-二卤乙烯（270，272，273），主要裂解都是失去卤原子和卤化氢，二氟乙烯（269，270）还能生成$CH_2F$和CF离子，分别为$m/z$ 33和31。

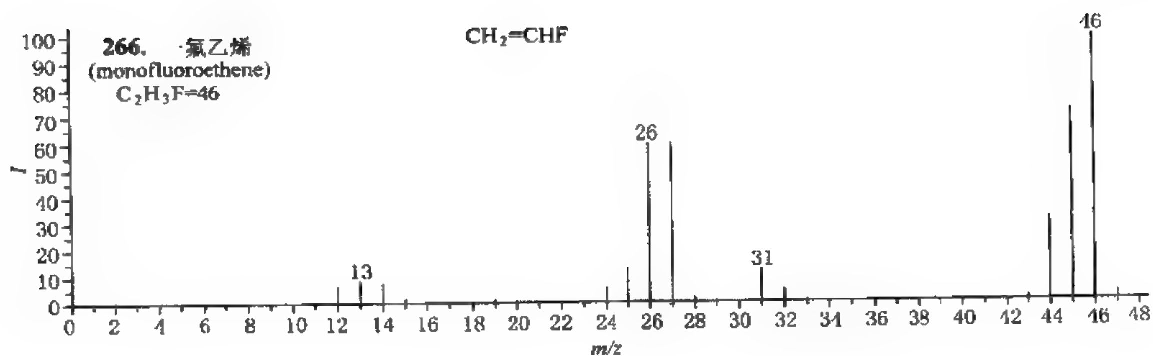
(3) 三卤乙烯类的主要裂解在三氟乙烯（274）中是失1个氟原子，并能生成$CF_2$和CF离子，在三氯（275）和三溴乙烯（276）中是连续失去2个卤原子。

(4) 四卤乙烯中的四氟乙烯（277）类似于三氟乙烯，即只失去1个氟原子，并形成$CF_2$和CF离子。四氯（278）和四溴乙烯（279）是连续失去3个卤原子，这也与三卤化合物一致。

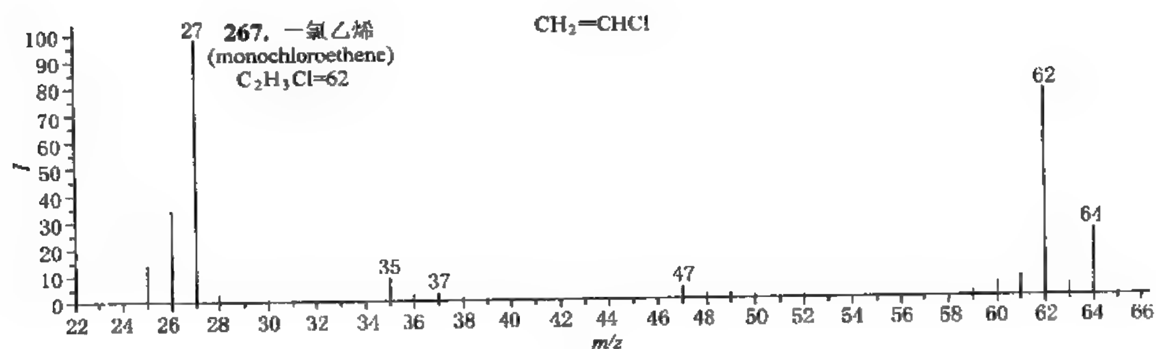
(5) 一氟一氯乙烯（280）不论取代位置如何，都以失去氯原子为主要裂解，因C—F键比C—Cl键更坚固。

(6) 一溴丙烯类（282～284）不论取代位置如何，都是失去溴原子。

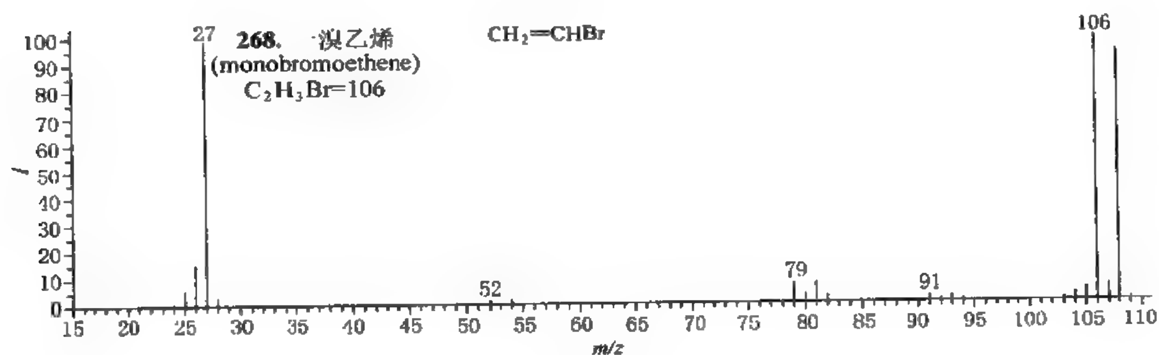
(7) 3,3,3-三氟丙烯（285）的主要裂解是M－1和M－19，也生成$CF_3$和CHF离子，而失去$CF_3$的离子$m/z$ 27为基峰。



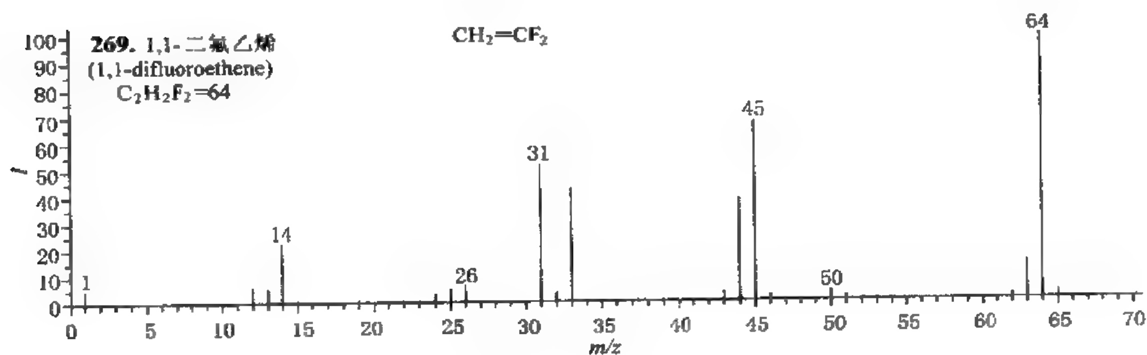
266. 一氟乙烯
(monofluoroethene)
$C_2H_3F$=46
$CH_2$=CHF
m/z

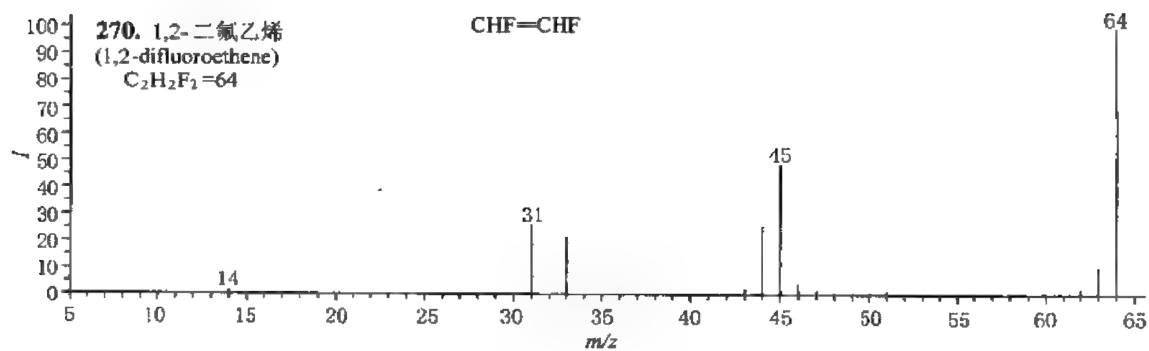
267. 一氯乙烯
(monochloroethene)
$C_2H_3Cl$=62
$CH_2$=CHCl
m/z

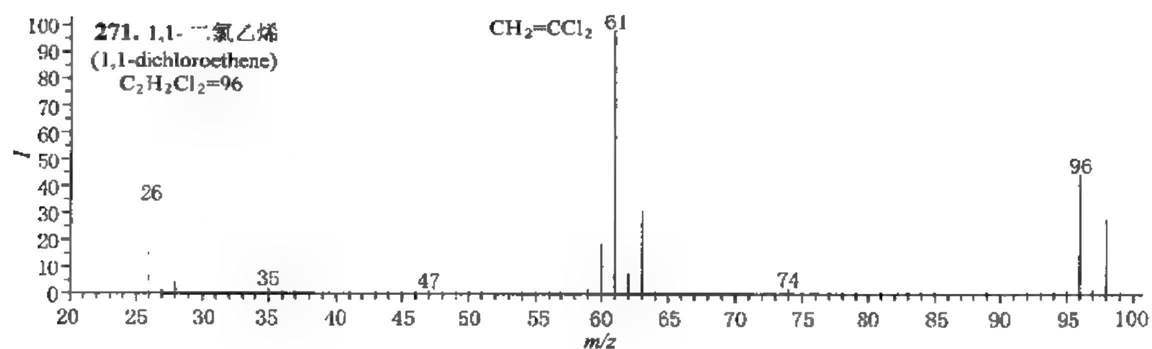
268. 一溴乙烯
(monobromoethene)
$C_2H_3Br$=106
$CH_2$=CHBr
m/z

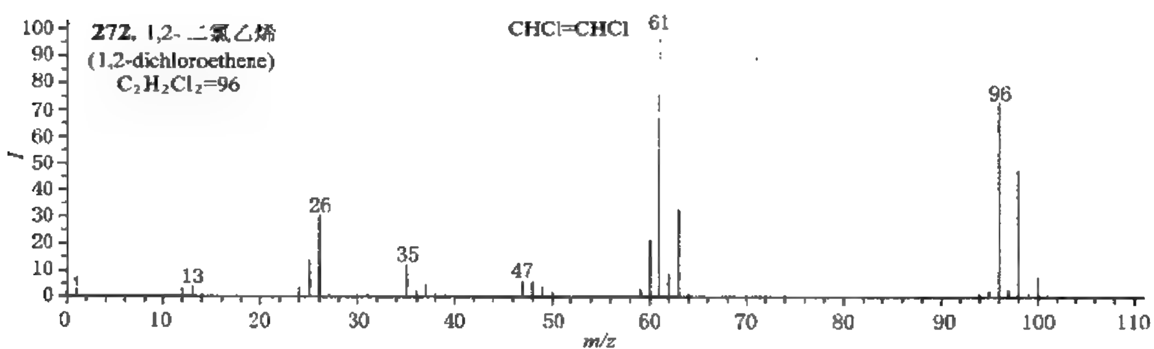
269. 1,1-二氟乙烯
(1,1-difluoroethene)
$C_2H_2F_2$=64
$CH_2$=$CF_2$
m/z



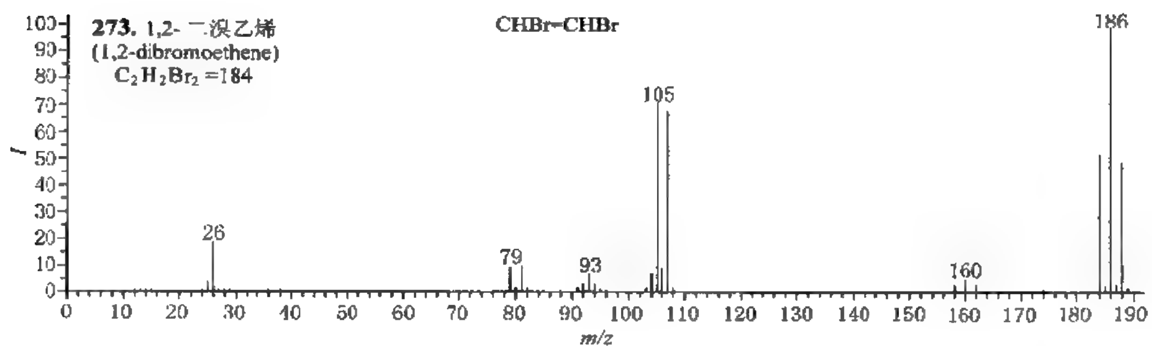
270. 1,2-二氟乙烯
(1,2-difluoroethene)
C2H2F2=64
CHF=CHF
64
45
31
14
m/z

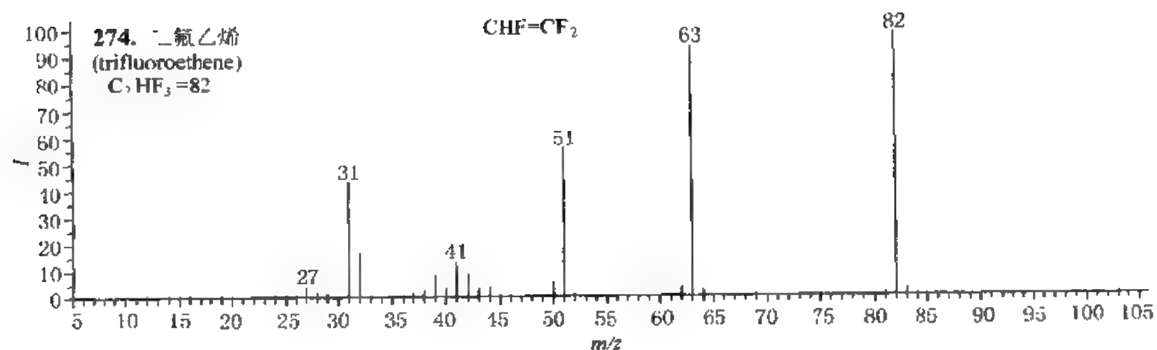
271. 1,1-二氯乙烯
(1,1-dichloroethene)
C2H2Cl2=96
CH2=CCl2
61
96
26
35
47
74
m/z

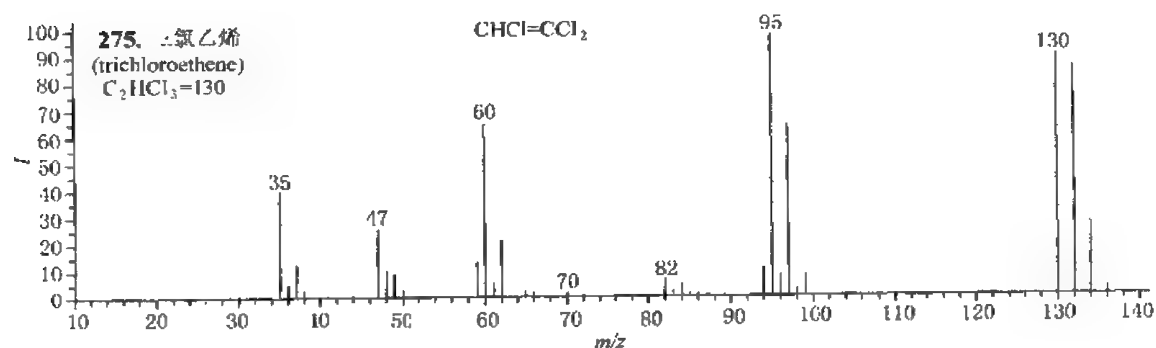
272. 1,2-二氯乙烯
(1,2-dichloroethene)
C2H2Cl2=96
CHCl=CHCl
61
96
26
35
47
13
m/z

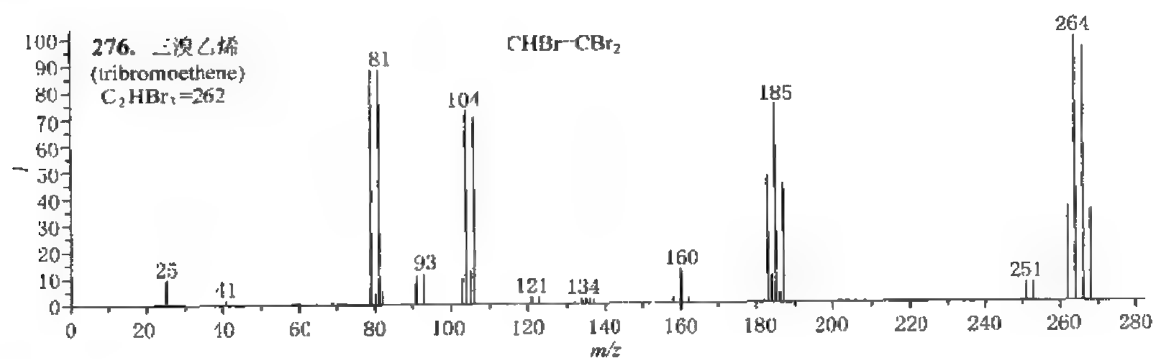
273. 1,2-二溴乙烯
(1,2-dibromoethene)
C2H2Br2=184
CHBr=CHBr
186
105
26
79
93
160
m/z



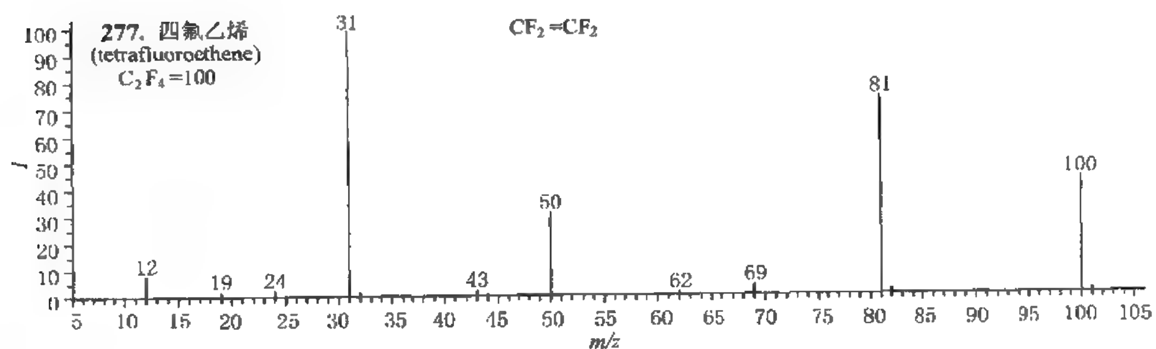
274. 三氟乙烯
(trifluoroethene)
$C_2HF_3$=82
$CHF=CF_2$
I
m/z
27
31
41
51
63
82

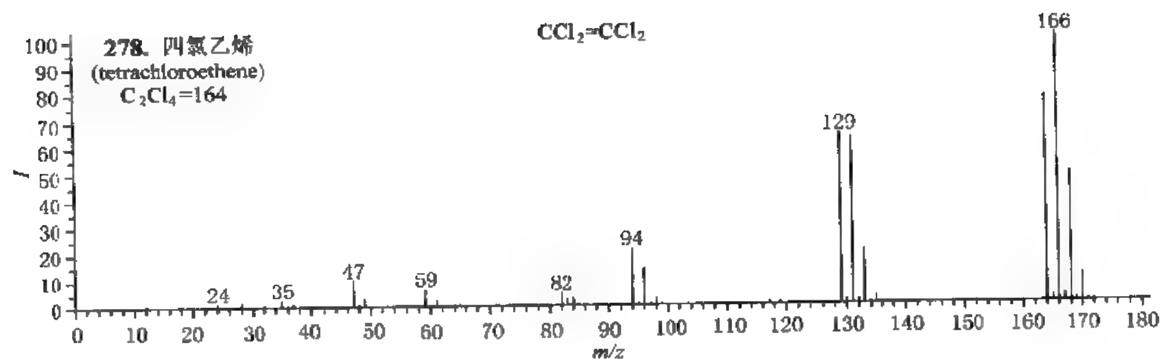
275. 三氯乙烯
(trichloroethene)
$C_2HCl_3$=130
$CHCl=CCl_2$
I
m/z
35
47
60
70
82
95
130

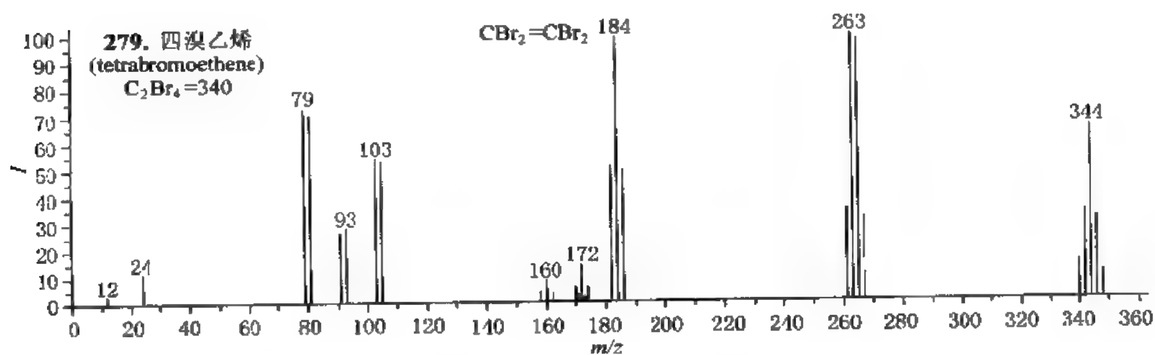



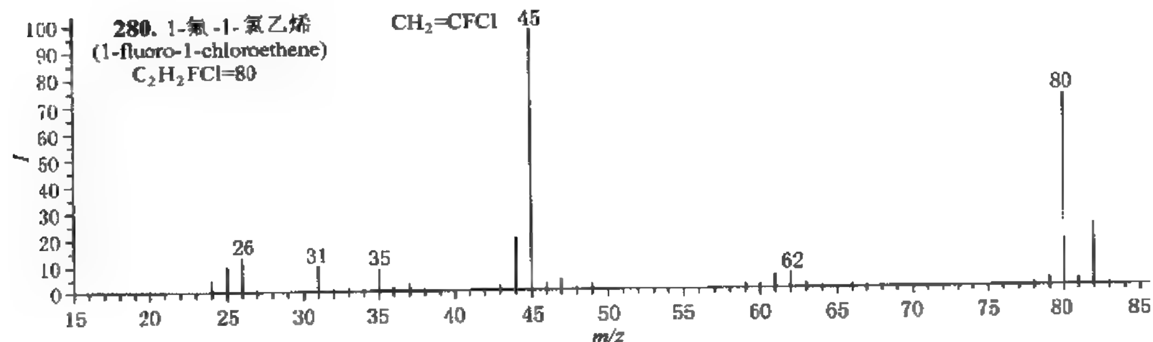
276. 三溴乙烯
(tribromoethene)
$C_2HBr_3$=262
$CHBr=CBr_2$
I
m/z
25
41
81
93
104
121
134
160
185
251
264

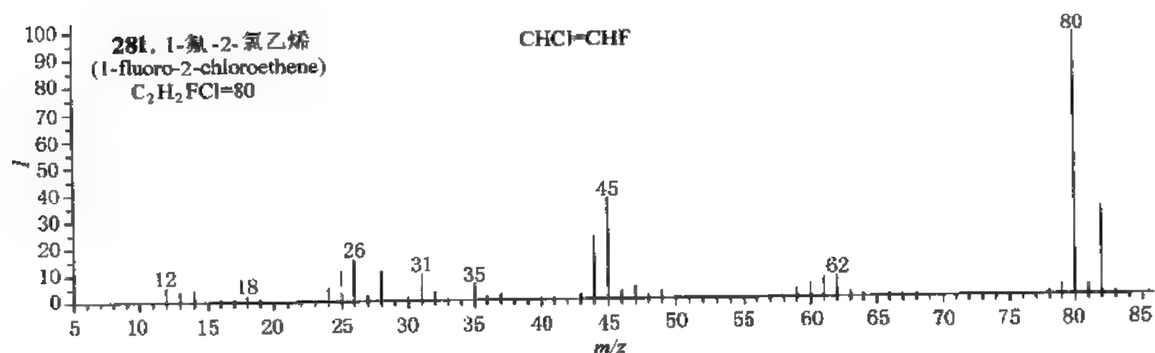



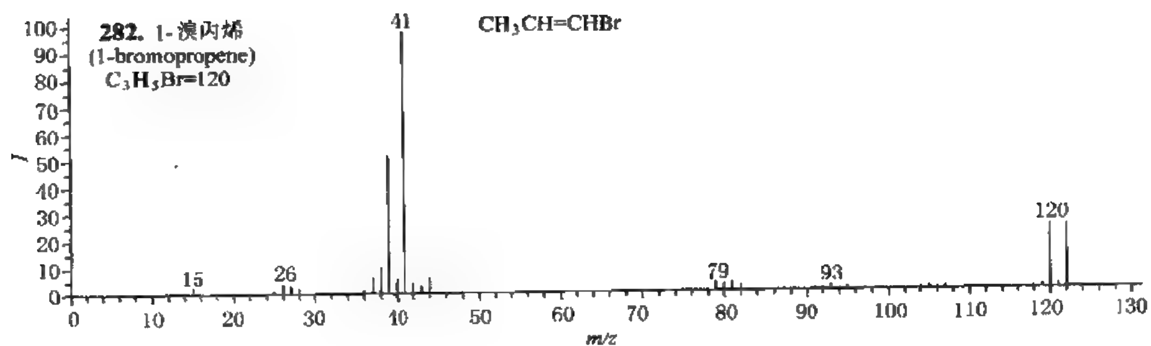
277. 四氟乙烯
(tetrafluoroethene)
$C_2F_4$=100
$CF_2=CF_2$
I
m/z
12
19
24
31
43
50
62
69
81
100

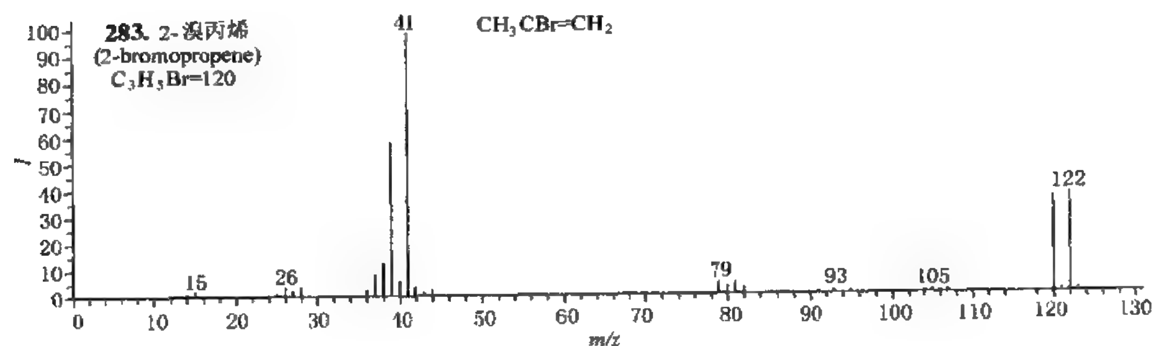

278. 四氯乙烯
(tetrachloroethene)
$C_2Cl_4$=164
$CCl_2$=$CCl_2$
166
129
94
82
59
47
35
24
m/z
I

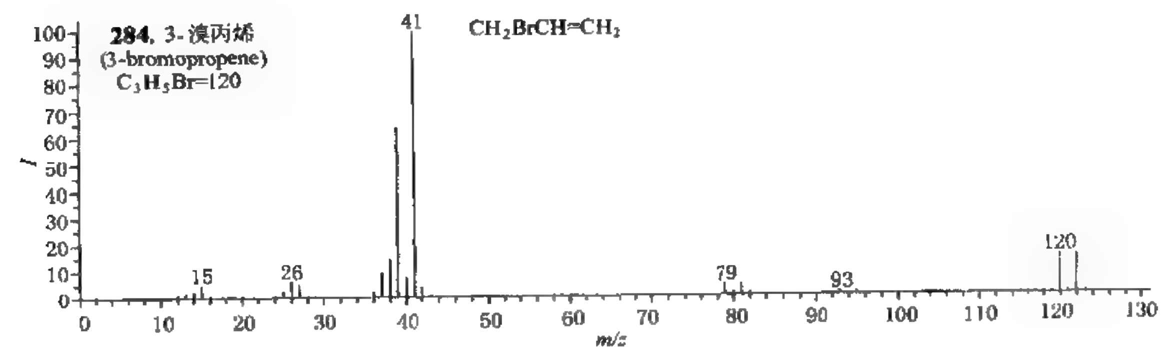

279. 四溴乙烯
(tetrabromoethene)
$C_2Br_4$=340
$CBr_2$=$CBr_2$
184
263
344
79
103
93
172
160
24
12
m/z
I

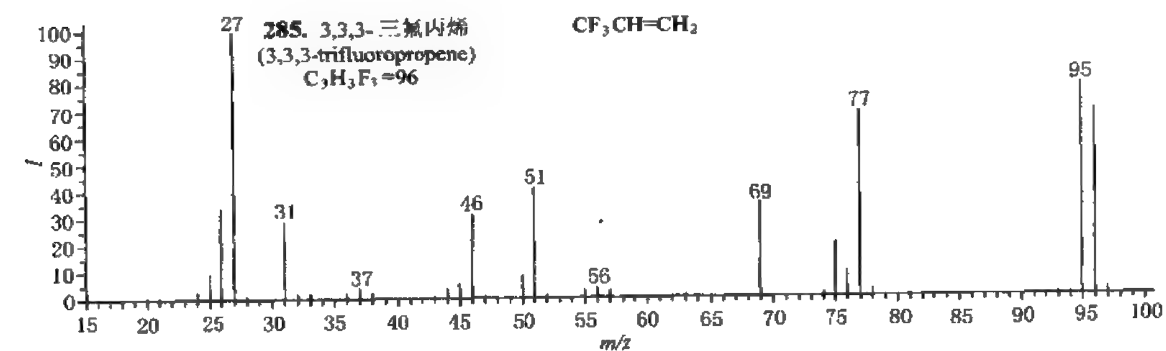

280. 1-氟-1-氯乙烯
(1-fluoro-1-chloroethene)
$C_2H_2FCl$=80
$CH_2$=CFCl
45
80
62
35
31
26
m/z
I


281. 1-氟-2-氯乙烯
(1-fluoro-2-chloroethene)
$C_2H_2FCl$=80
CHCl=CHF
80
45
62
35
31
26
18
12
m/z
I


282. 1-溴丙烯
(1-bromopropene)
C3H5Br=120
CH3CH=CHBr
41
15
26
79
93
120
I
m/z


283. 2-溴丙烯
(2-bromopropene)
C3H5Br=120
CH3CBr=CH2
41
15
26
79
93
105
122
I
m/z

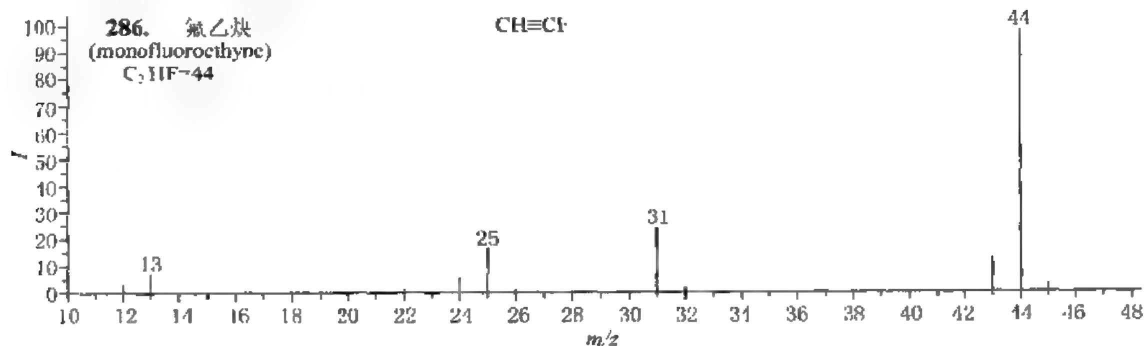

284. 3-溴丙烯
(3-bromopropene)
C3H5Br=120
CH2BrCH=CH2
41
15
26
79
93
120
I
m/z

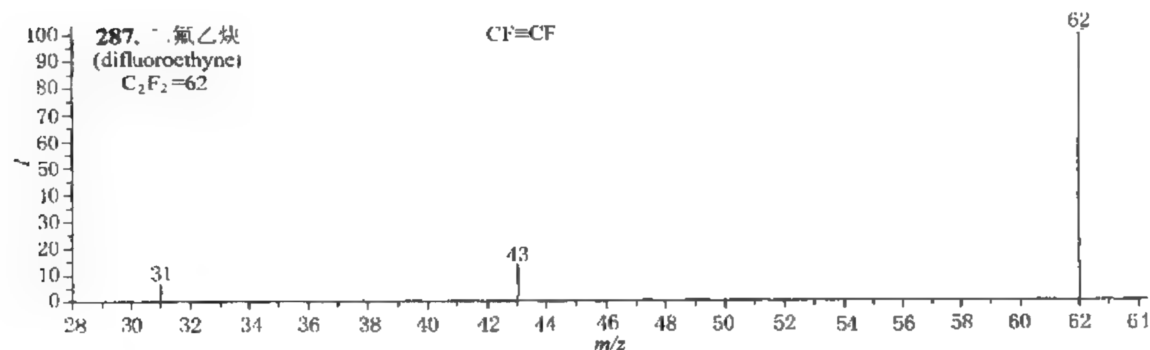

285. 3,3,3-三氟丙烯
(3,3,3-trifluoropropene)
C3H3F3=96
CF3CH=CH2
27
31
37
46
51
56
69
77
95
I
m/z

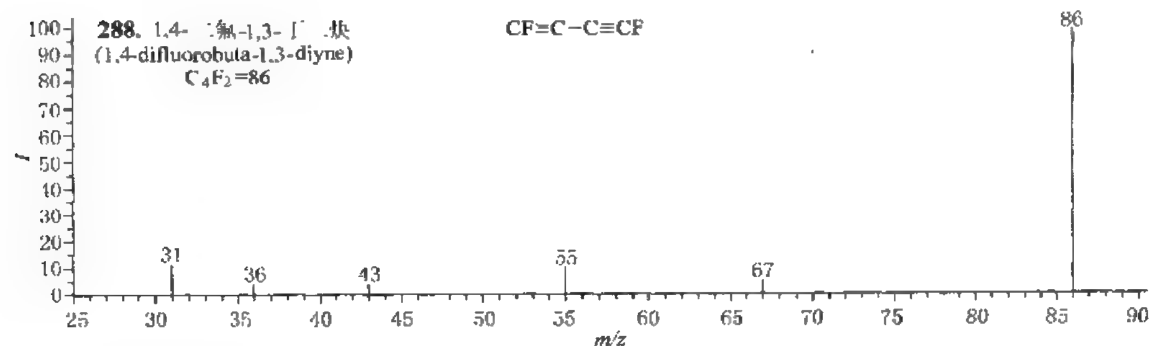
## 四、卤代炔类

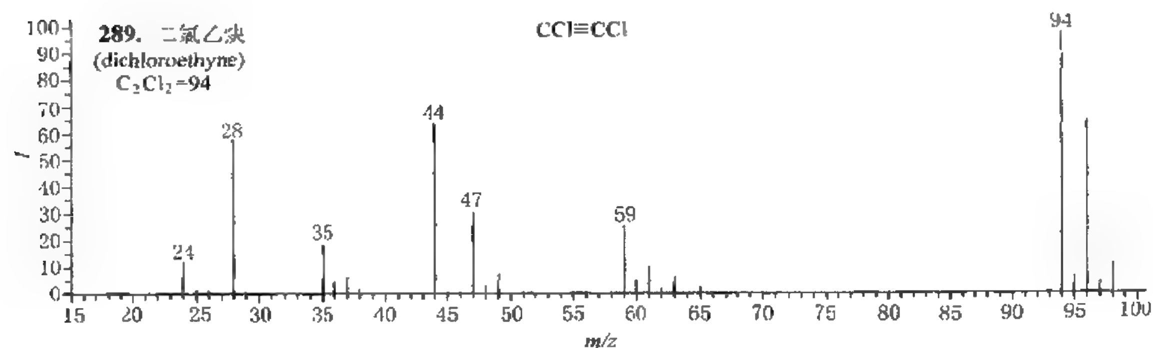
(1) 一氟乙炔（286）的主要裂解是失氟原子和失 CH，二氟乙炔（287）和二氟丁炔（288）是失氟原子和失 CF 基团。

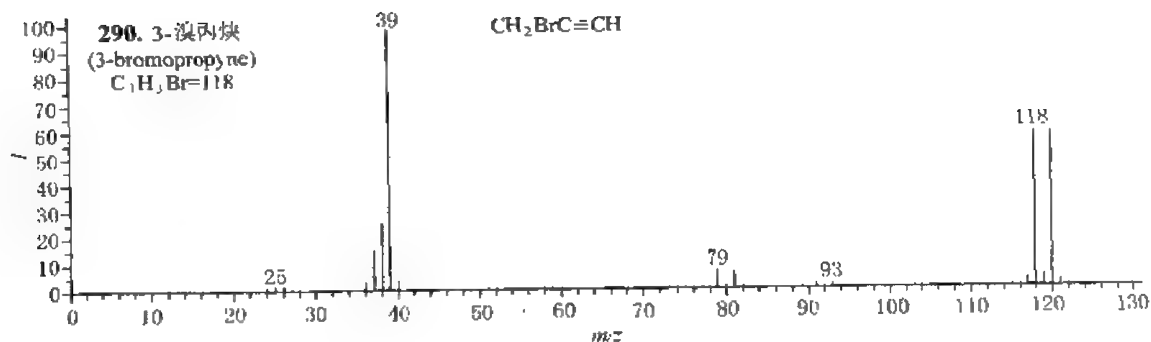
(2) 氯、溴、碘代炔类（289～291）主要是失去卤原子。

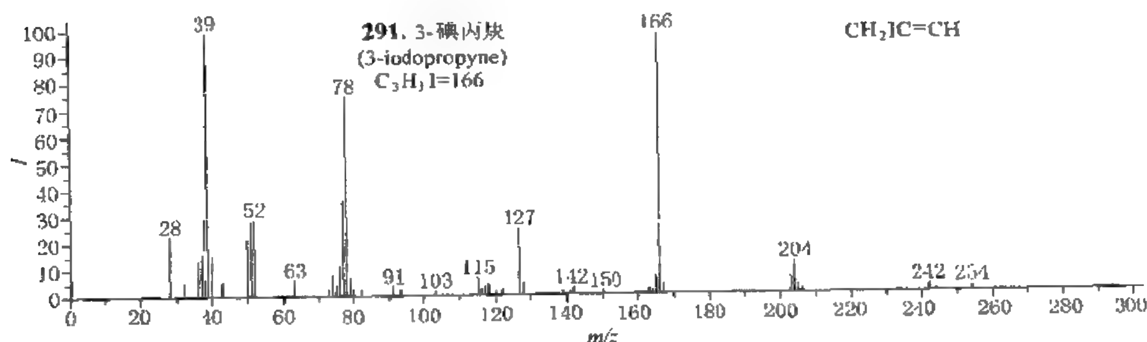





## 五、卤代苯类

(1) 氟代苯类：如前所述，这类化合物（292～297）由于C－F键坚固，所以失去氟原子虽能出现，但常伴以失去CF基因，有时则失氢或失去乙炔。

(2) 其他一卤代苯类（298～300）的主要裂解是失去卤原子和乙炔。

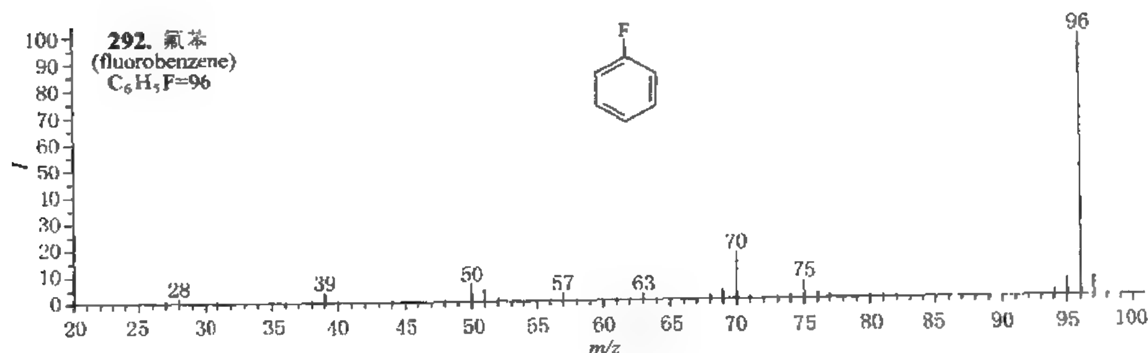
(3) 多卤代苯中的氯溴代苯类（301～316）则主要是连续失去卤原子和卤化氢。

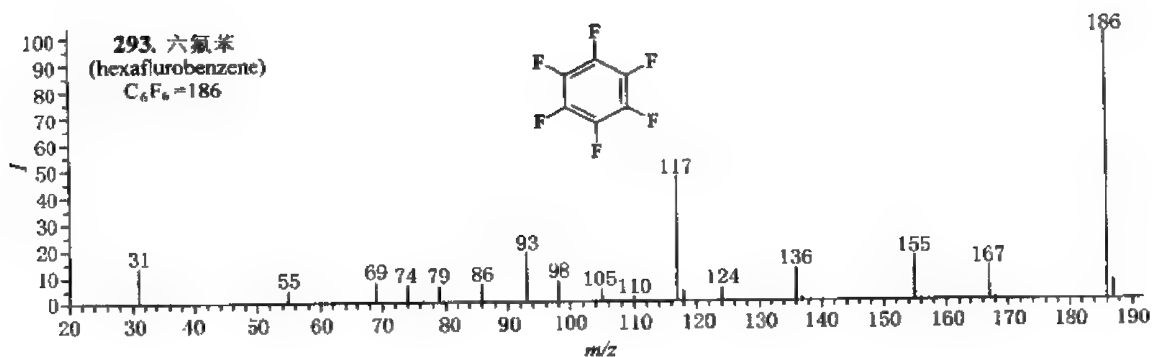
(4) 氯溴混合代苯类（317～319）以失溴为主失氯为辅，失溴后的继续裂解是失氯化氢。

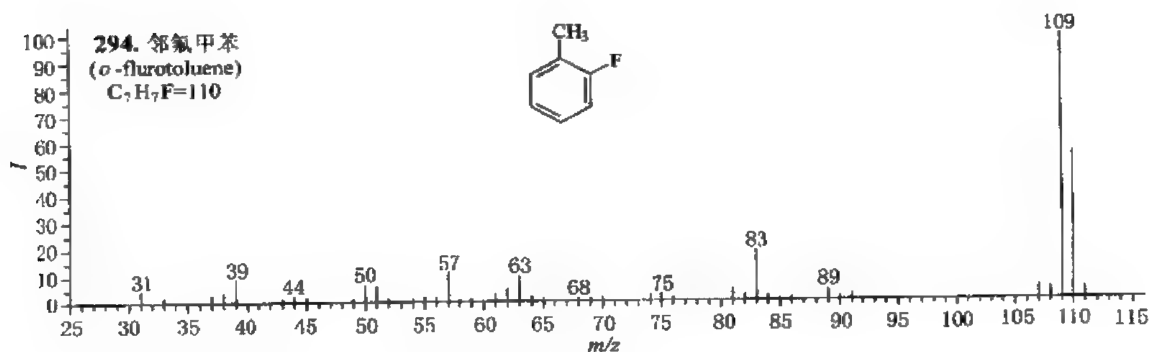
(5) 一氯、一溴或一碘代甲苯类（320～328）主要是失去卤原子，一氯二甲苯类（329～332）亦如此。

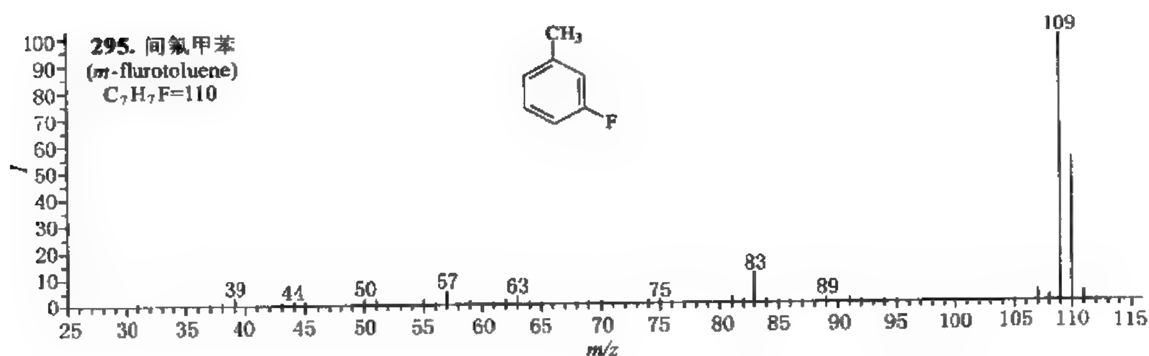
(6) 二溴甲苯类（333，334）是连续失去溴原子和溴化氢。

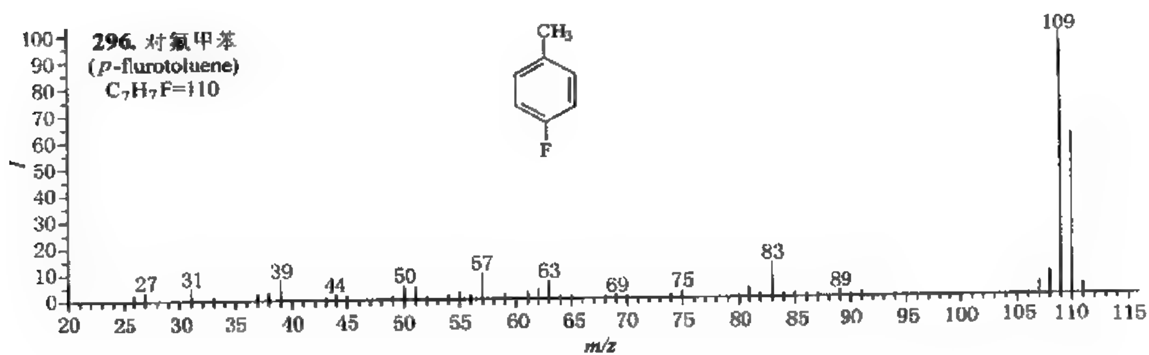
(7) 间三氯三甲苯（335）主要是失去氯原子和两分子氯化氢。

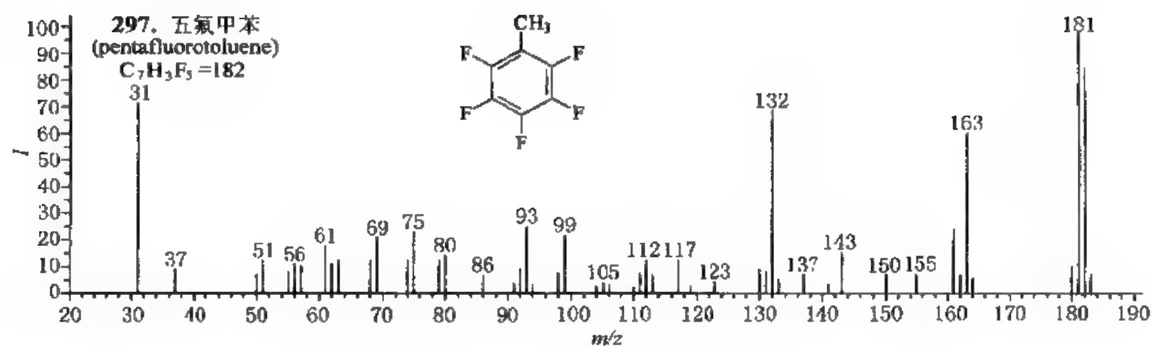


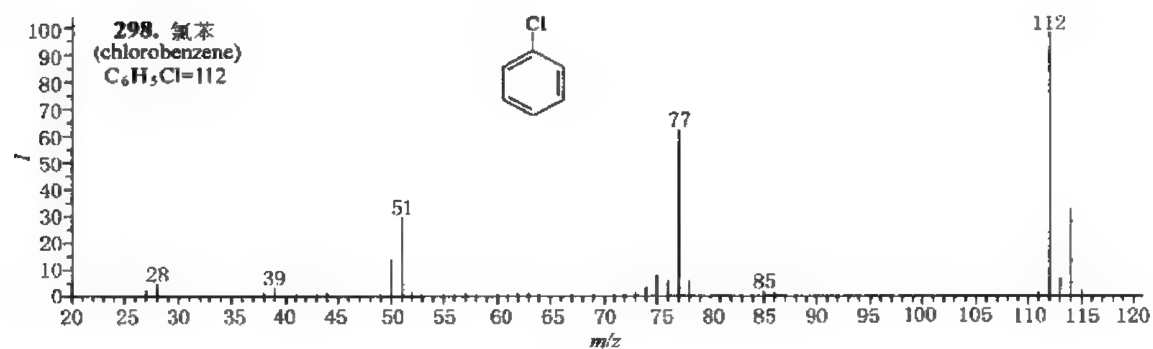

293. 六氟苯
(hexaflurobenzene)
$C_6F_6$=186
F
F
F
F
F
F
I
m/z

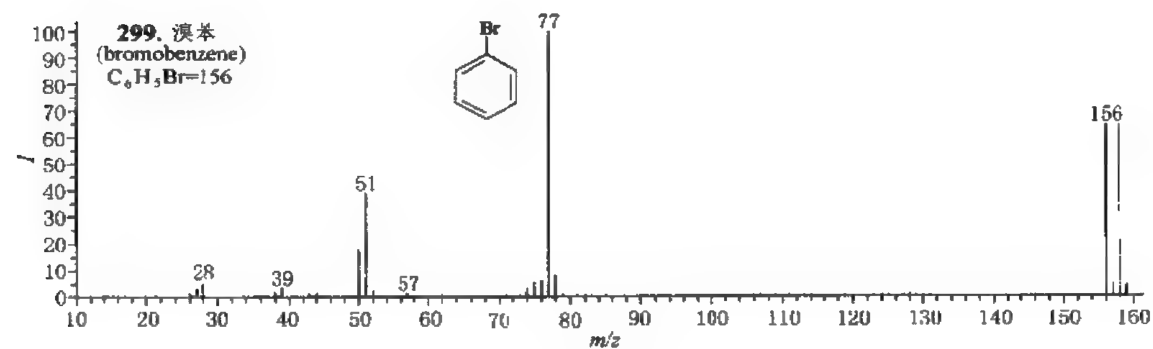

294. 邻氟甲苯
(o-flurotoluene)
$C_7H_7F$=110
$CH_3$
F
I
m/z

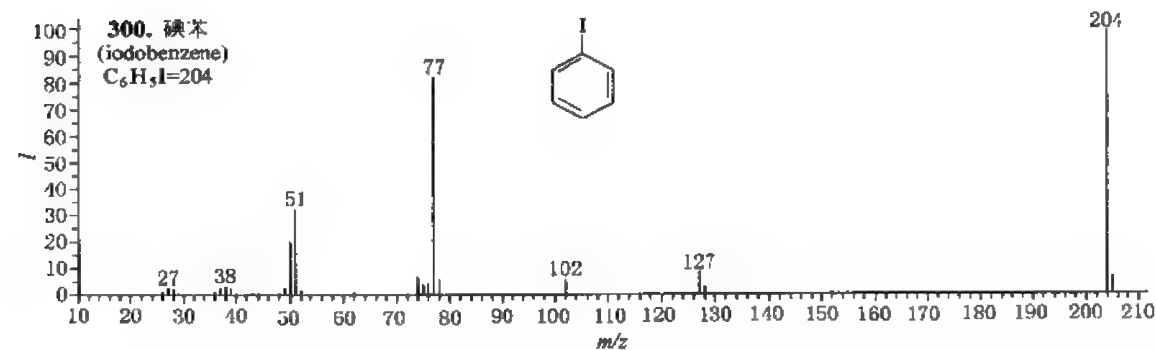

295. 间氟甲苯
(m-flurotoluene)
$C_7H_7F$=110
$CH_3$
F
I
m/z

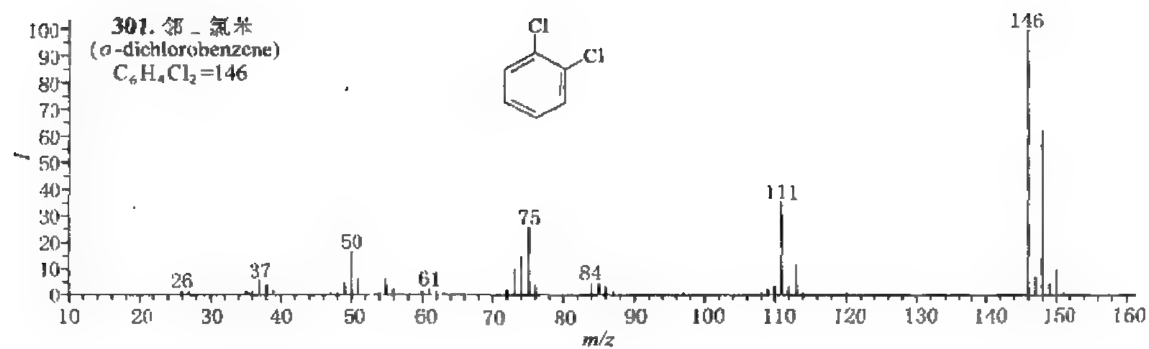

296. 对氟甲苯
(p-flurotoluene)
$C_7H_7F$=110
$CH_3$
F
I
m/z

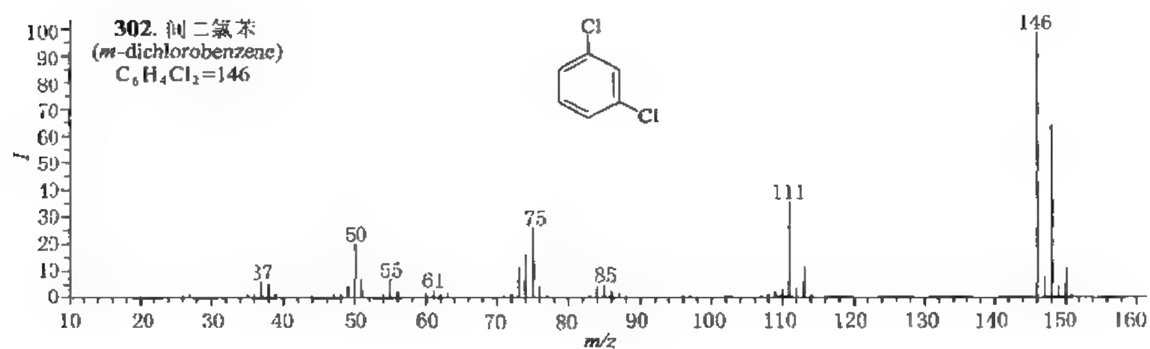

297. 五氟甲苯
(pentafluorotoluene)
$C_7H_3F_5$=182
CH3
F
F
F
F
F
31
37
51
56
61
69
75
80
86
93
99
105
112
117
123
132
137
143
150
155
163
181
I
m/z

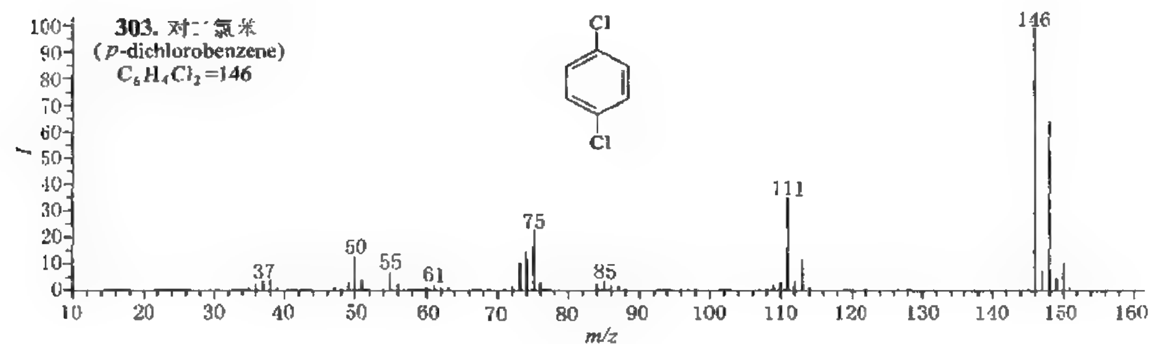

298. 氯苯
(chlorobenzene)
$C_6H_5Cl$=112
Cl
28
39
51
77
85
112
I
m/z

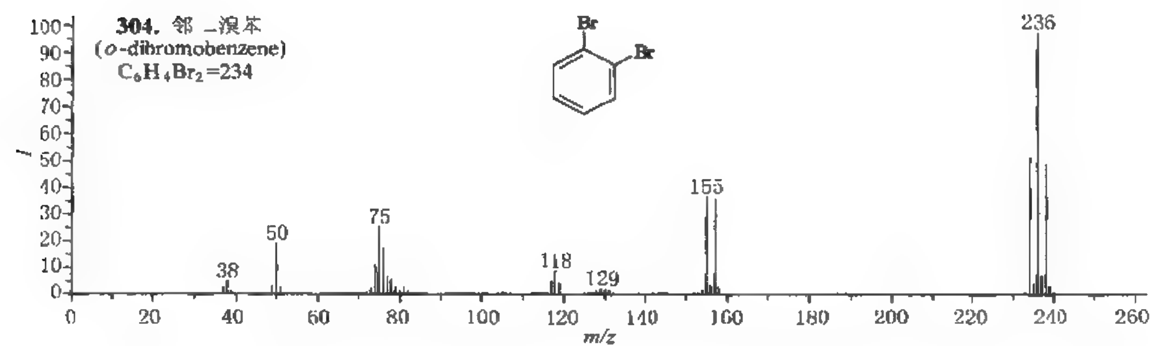

299. 溴苯
(bromobenzene)
$C_6H_5Br$=156
Br
28
39
51
57
77
156
I
m/z

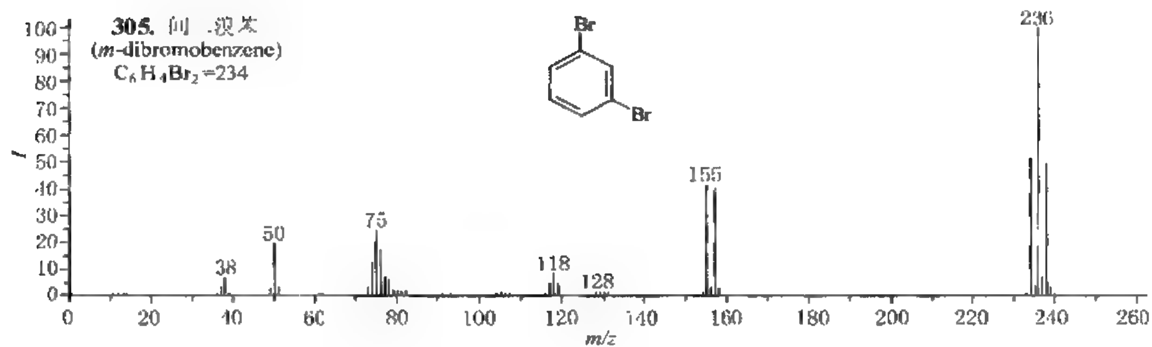

300. 碘苯
(iodobenzene)
$C_6H_5I$=204
I
27
38
51
77
102
127
204
I
m/z

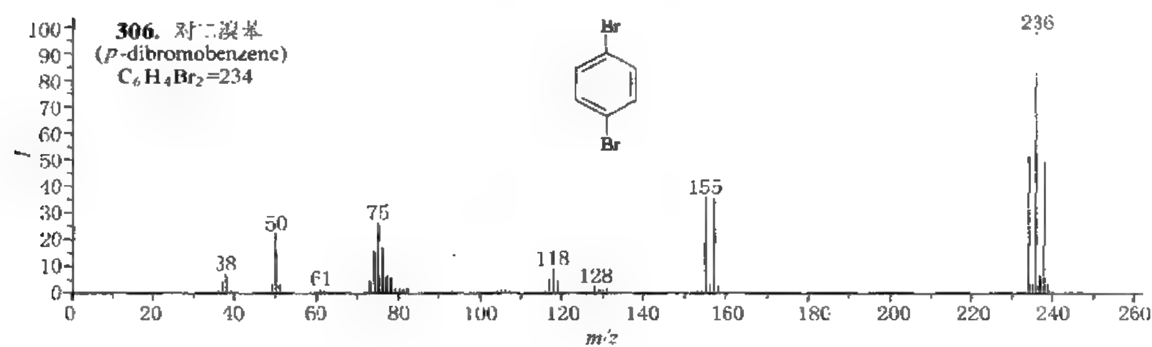

301. 邻二氯苯
(o-dichlorobenzene)
$C_6H_4Cl_2$=146
Cl
Cl
146
111
75
50
37
26
61
84
I
m/z

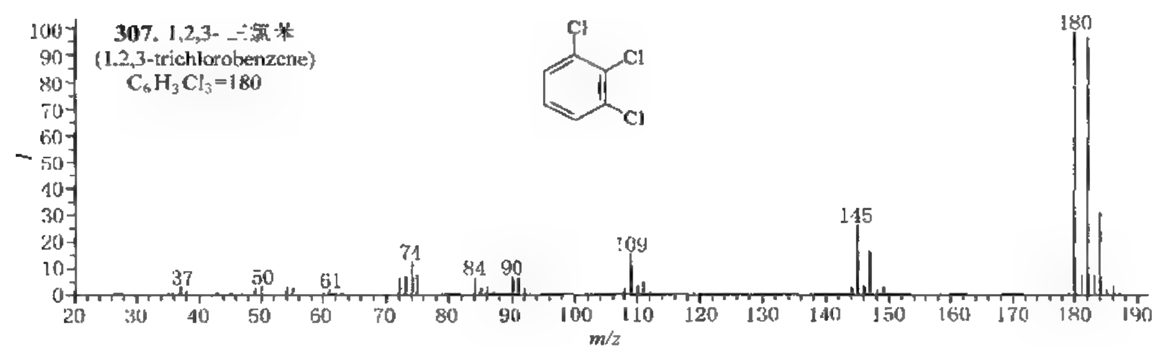

302. 间二氯苯
(m-dichlorobenzene)
$C_6H_4Cl_2$=146
Cl
Cl
146
111
75
50
37
55
61
85
I
m/z

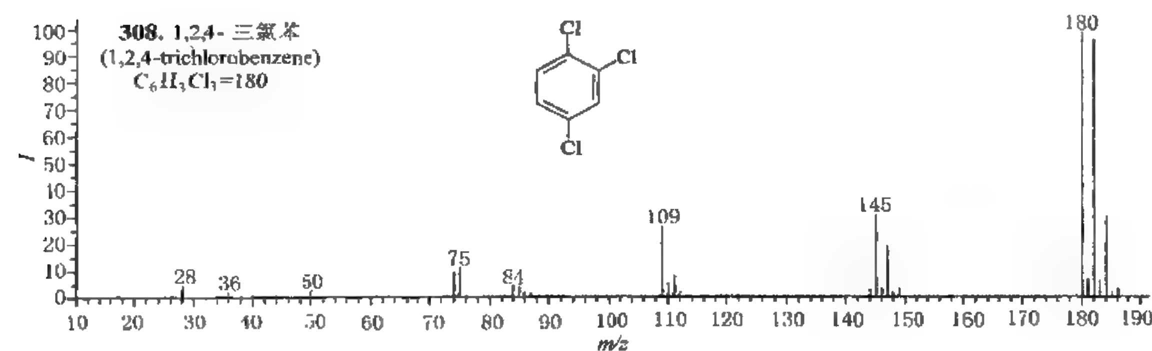

303. 对二氯苯
(p-dichlorobenzene)
$C_6H_4Cl_2$=146
Cl
Cl
146
111
75
50
37
55
61
85
I
m/z

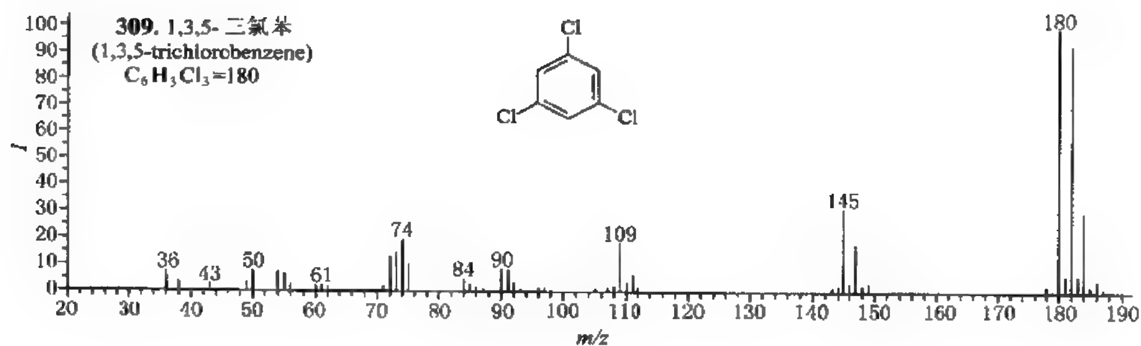

304. 邻二溴苯
(o-dibromobenzene)
$C_6H_4Br_2$=234
Br
Br
236
155
75
50
38
118
129
I
m/z

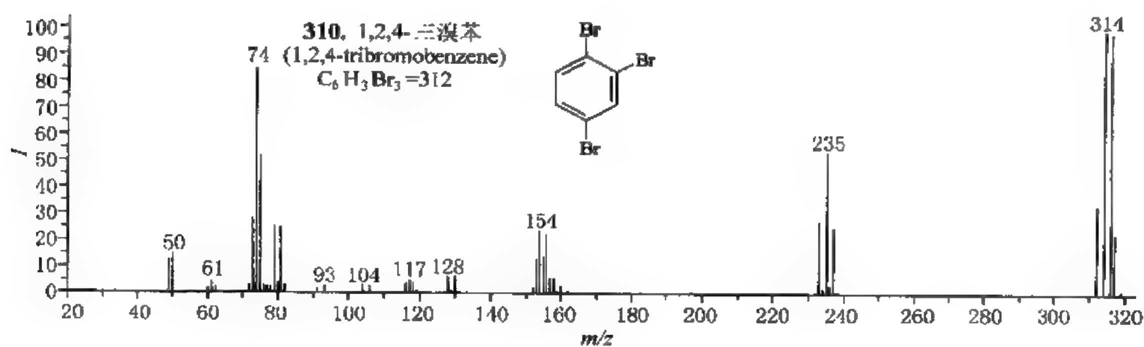

305. 间二溴苯
(m-dibromobenzene)
C6H4Br2=234
Br
Br
236
155
75
50
38
118
128
I
m/z

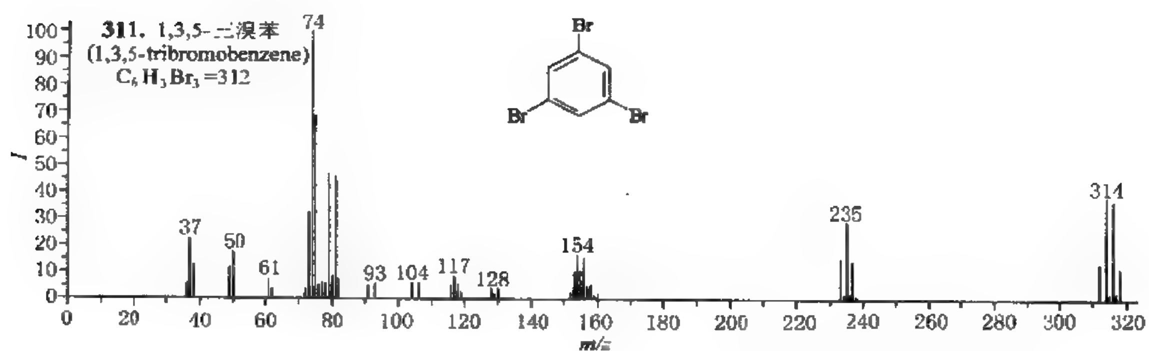

306. 对二溴苯
(p-dibromobenzene)
C6H4Br2=234
Br
Br
236
155
75
50
38
61
118
128
I
m/z

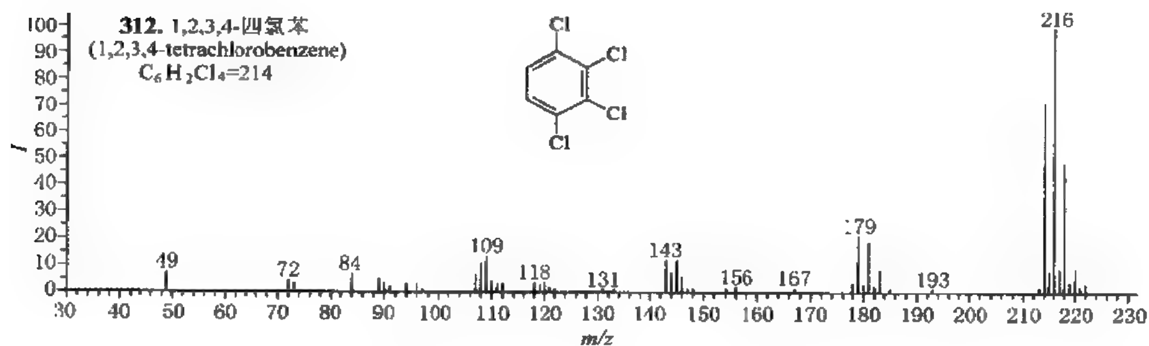

307. 1,2,3-三氯苯
(1,2,3-trichlorobenzene)
C6H3Cl3=180
Cl
Cl
Cl
180
145
109
74
84
90
37
50
61
I
m/z

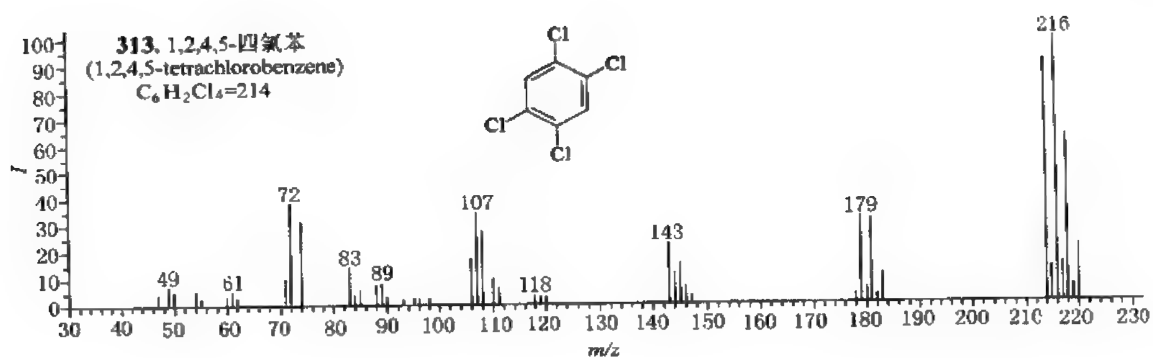

308. 1,2,4-三氯苯
(1,2,4-trichlorobenzene)
C6H3Cl3=180
Cl
Cl
Cl
180
145
109
75
84
28
36
50
I
m/z

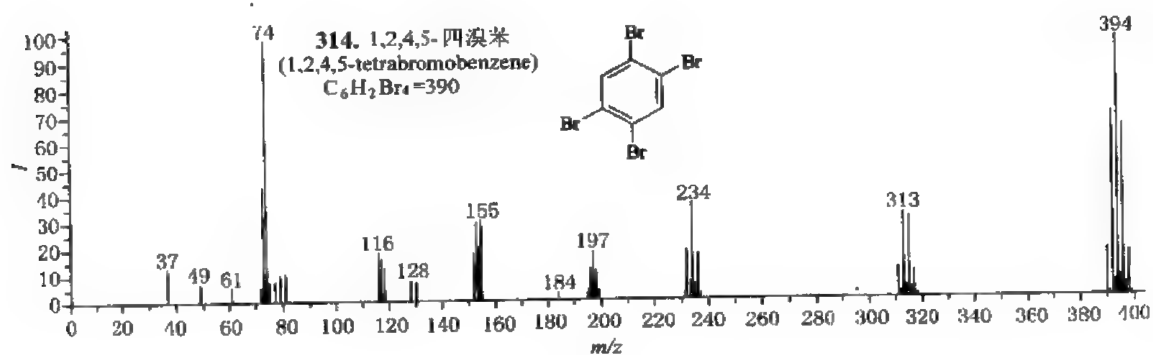

309. 1,3,5-三氯苯
(1,3,5-trichlorobenzene)
$C_6H_3Cl_3$=180
Cl
Cl
Cl
180
145
109
74
36
43
50
61
84
90
I
m/z

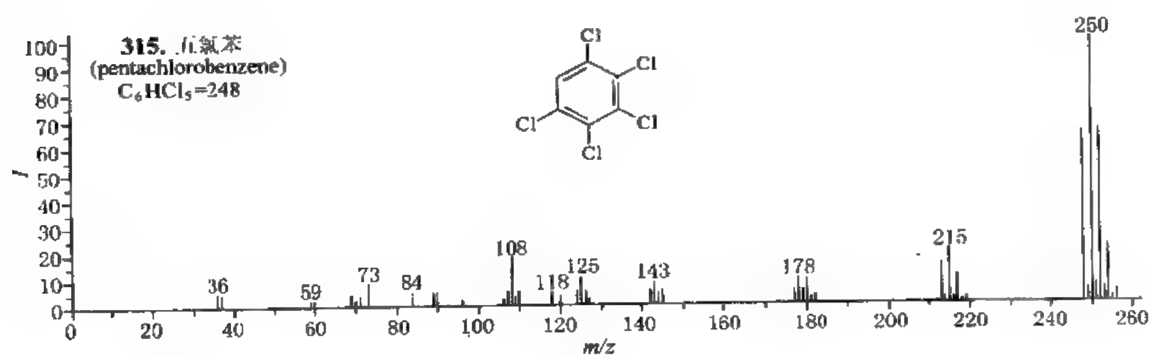

310. 1,2,4-三溴苯
(1,2,4-tribromobenzene)
$C_6H_3Br_3$=312
Br
Br
Br
314
235
154
74
50
61
93
104
117
128
I
m/z

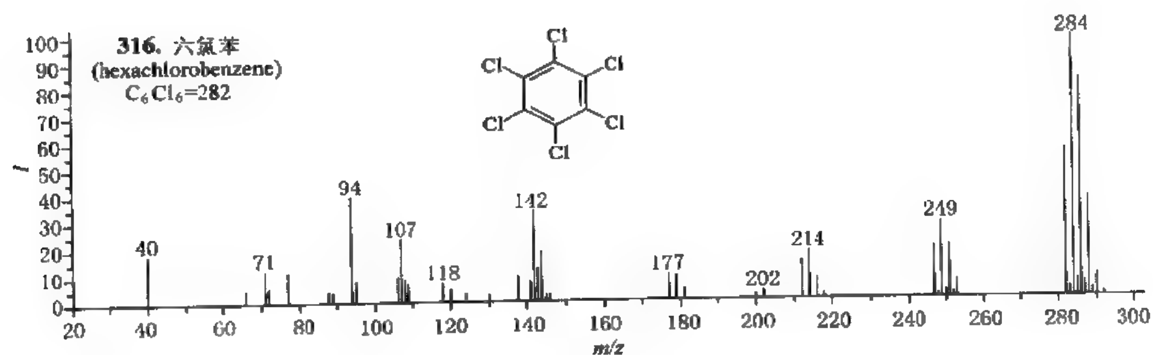

311. 1,3,5-三溴苯
(1,3,5-tribromobenzene)
$C_6H_3Br_3$=312
Br
Br
Br
74
314
235
154
37
50
61
93
104
117
128
I
m/z

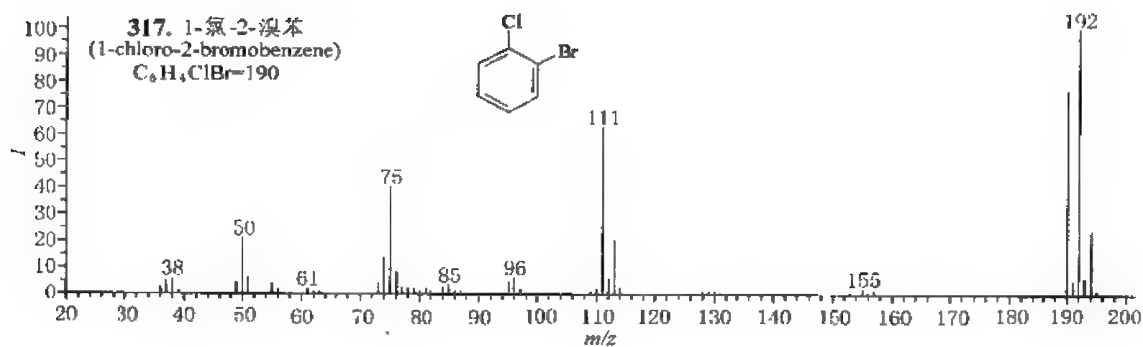

312. 1,2,3,4-四氯苯
(1,2,3,4-tetrachlorobenzene)
$C_6H_2Cl_4$=214
Cl
Cl
Cl
Cl
216
179
143
109
49
72
84
118
131
156
167
193
I
m/z

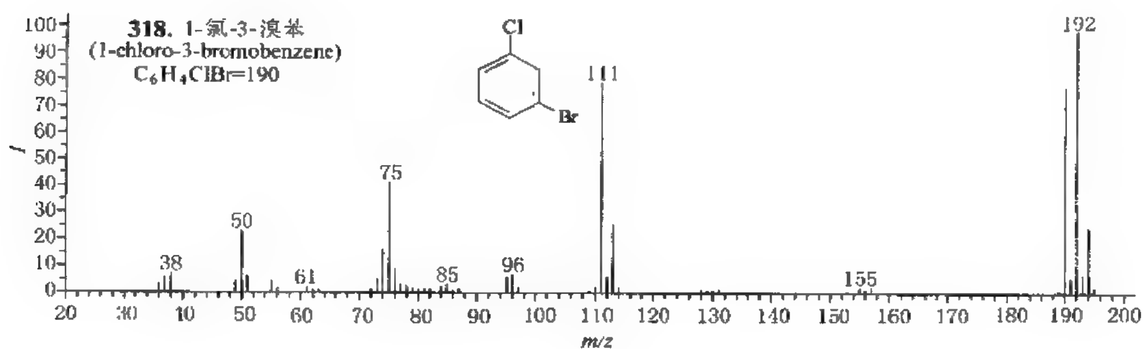

313. 1,2,4,5-四氯苯
(1,2,4,5-tetrachlorobenzene)
$C_6H_2Cl_4$=214
Cl
Cl
Cl
Cl
216
72
107
143
179
49
61
83
89
118
I
m/z

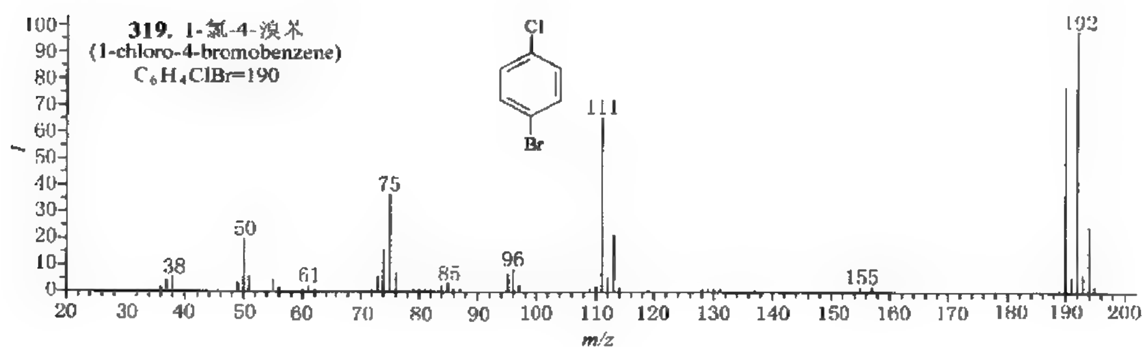

314. 1,2,4,5-四溴苯
(1,2,4,5-tetrabromobenzene)
$C_6H_2Br_4$=390
Br
Br
Br
Br
74
394
155
234
313
116
128
197
184
37
49
61
I
m/z

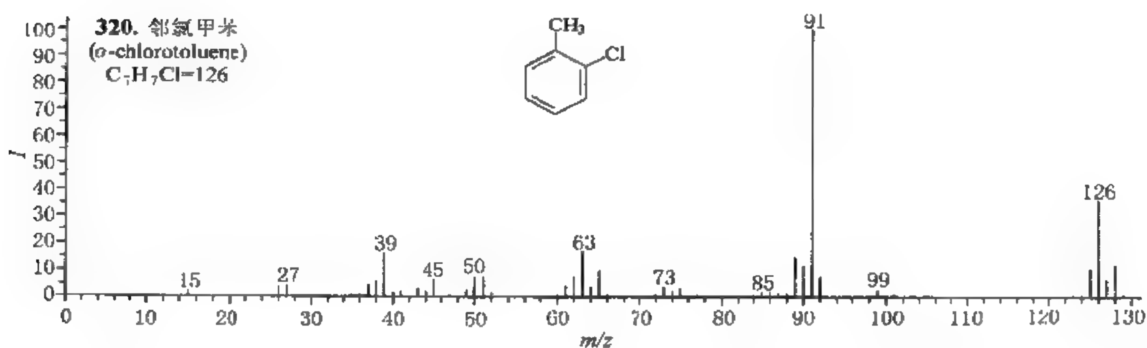

315. 五氯苯
(pentachlorobenzene)
$C_6HCl_5$=248
Cl
Cl
Cl
Cl
Cl
250
215
108
125
143
178
118
73
84
36
59
I
m/z

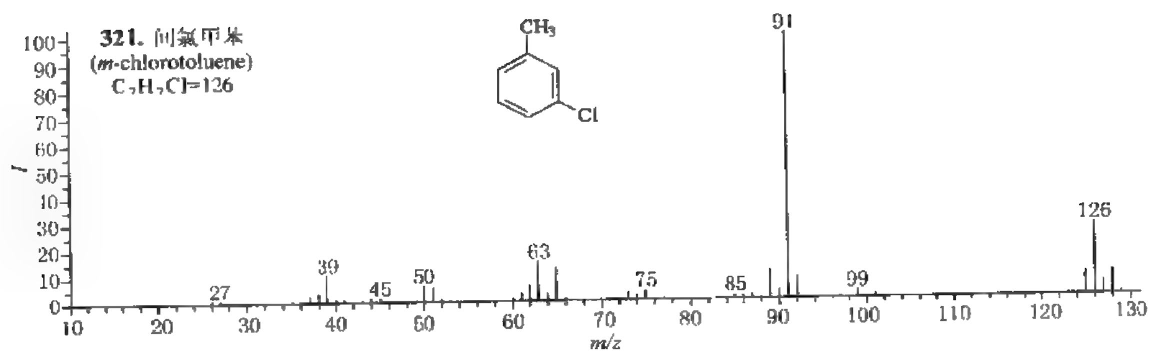

316. 六氯苯
(hexachlorobenzene)
$C_6Cl_6$=282
Cl
Cl
Cl
Cl
Cl
Cl
284
94
142
249
107
214
40
71
118
177
202
I
m/z

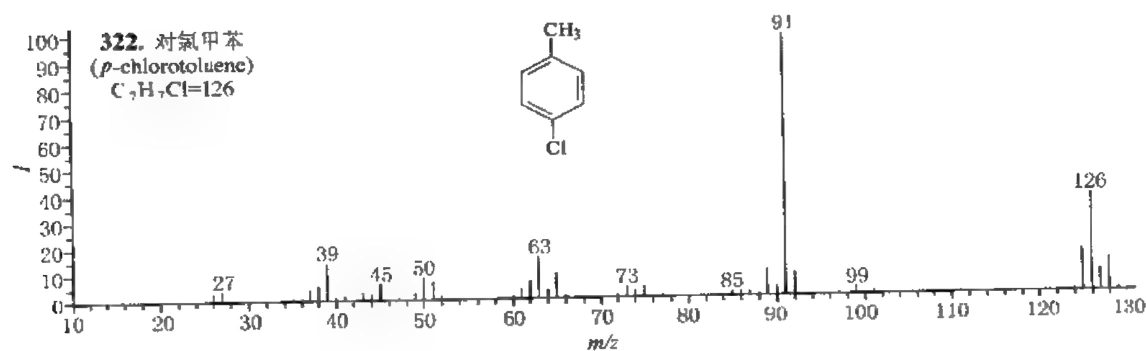

317. 1-氯-2-溴苯
(1-chloro-2-bromobenzene)
$C_6H_4ClBr$=190
Cl
Br
192
111
75
50
38
61
85
96
155
I
m/z

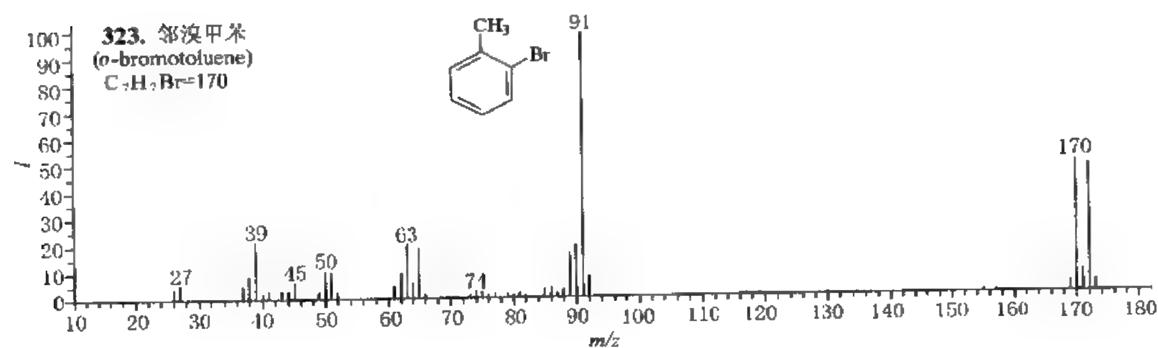

318. 1-氯-3-溴苯
(1-chloro-3-bromobenzene)
$C_6H_4ClBr$=190
Cl
Br
192
111
75
50
38
61
85
96
155
I
m/z

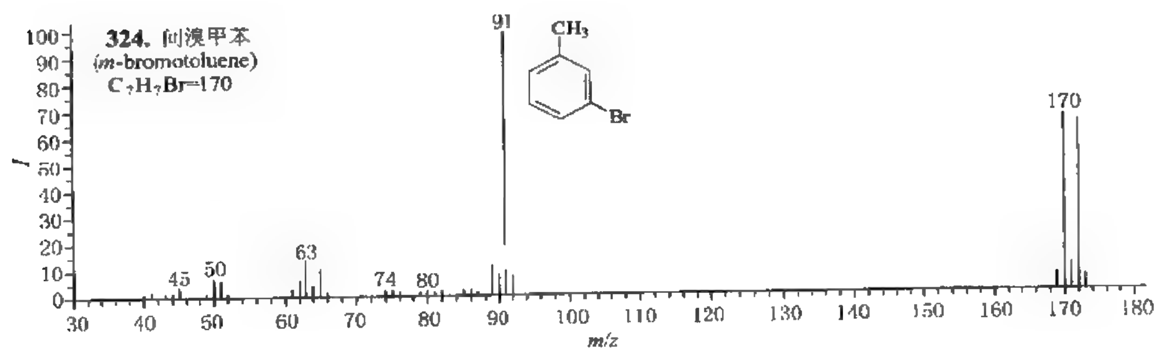

319. 1-氯-4-溴苯
(1-chloro-4-bromobenzene)
$C_6H_4ClBr$=190
Cl
Br
192
111
75
50
38
61
85
96
155
I
m/z

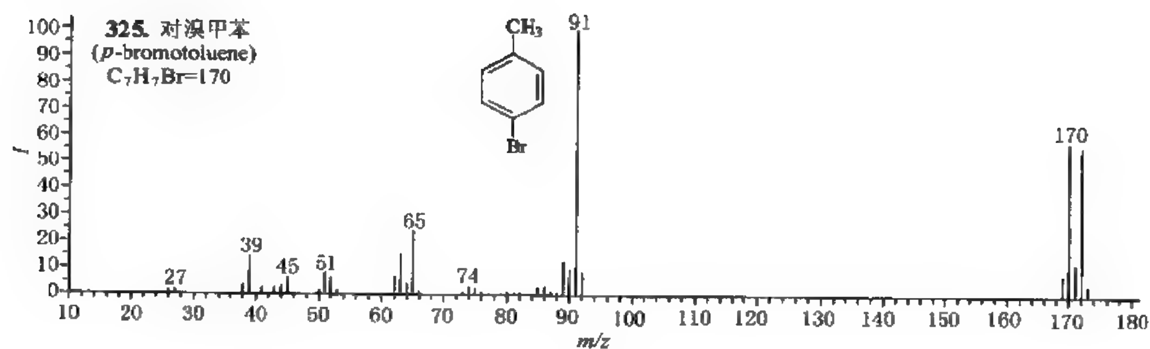

320. 邻氯甲苯
(o-chlorotoluene)
$C_7H_7Cl$=126
$CH_3$
Cl
91
126
63
39
45
50
27
15
73
85
99
I
m/z


321. 间氯甲苯
(m-chlorotoluene)
C7H7Cl=126
CH3
Cl
91
126
39
63
50
45
27
75
85
99
I
m/z

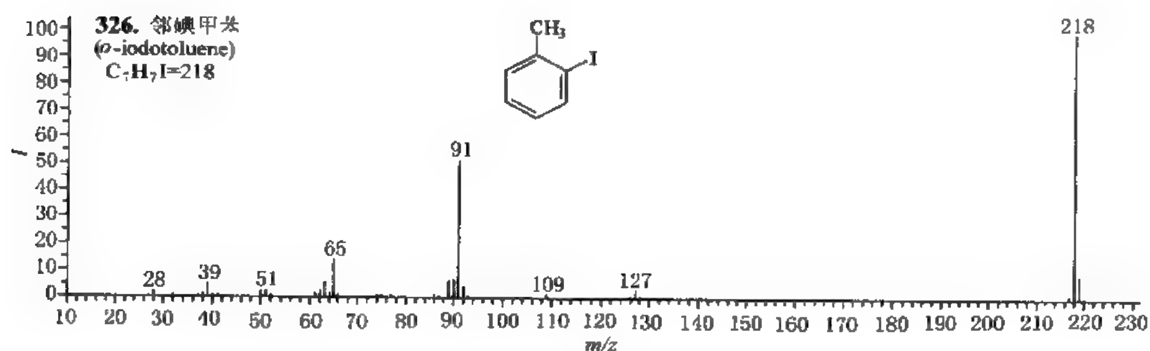

322. 对氯甲苯
(p-chlorotoluene)
C7H7Cl=126
CH3
Cl
91
126
39
63
50
45
27
73
85
99
I
m/z


323. 邻溴甲苯
(o-bromotoluene)
C7H7Br=170
CH3
Br
91
170
39
63
50
45
27
74
I
m/z

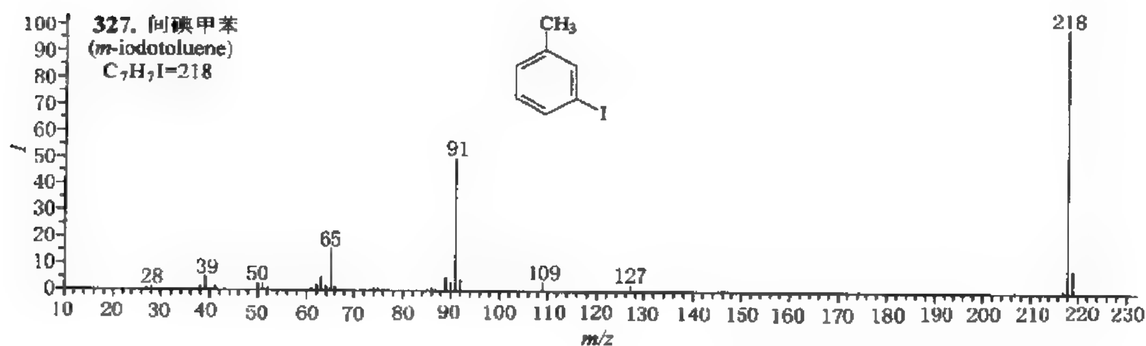

324. 间溴甲苯
(m-bromotoluene)
C7H7Br=170
CH3
Br
91
170
63
50
45
74
80
I
m/z



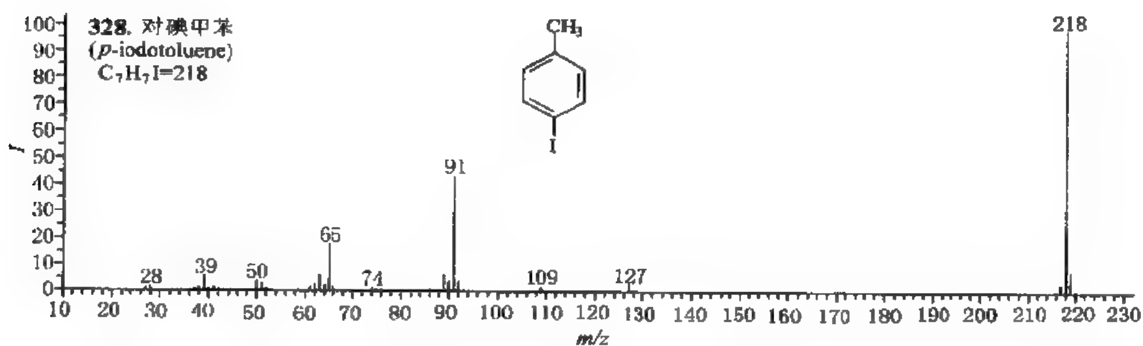
325. 对溴甲苯
(p-bromotoluene)
C7H7Br=170
CH3
Br
91
170
65
39
45
51
27
74
I
m/z

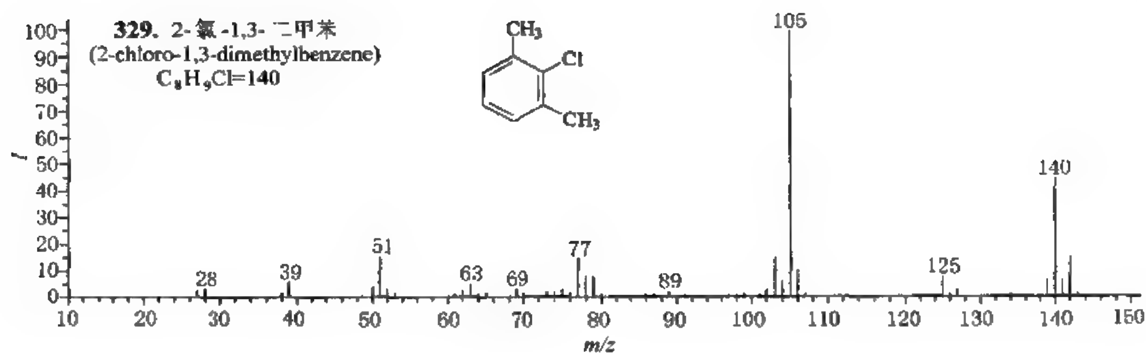
326. 邻碘甲苯
(o-iodotoluene)
C7H7I=218
CH3
I
218
91
65
28
39
51
109
127
I
m/z

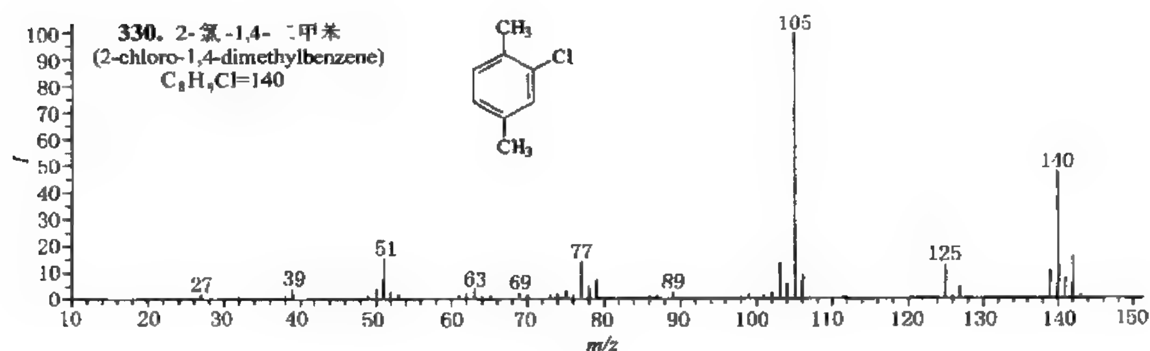
327. 间碘甲苯
(m-iodotoluene)
C7H7I=218
CH3
I
218
91
65
28
39
50
109
127
I
m/z

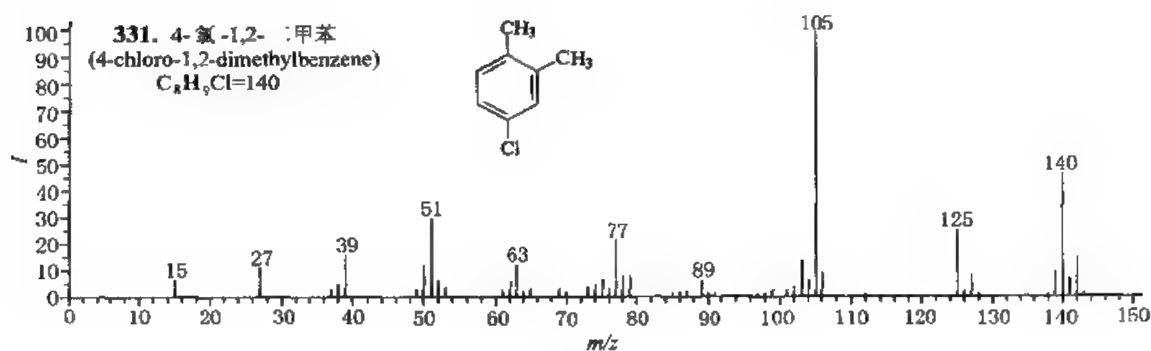
328. 对碘甲苯
(p-iodotoluene)
C7H7I=218
CH3
I
218
91
65
28
39
50
74
109
127
I
m/z



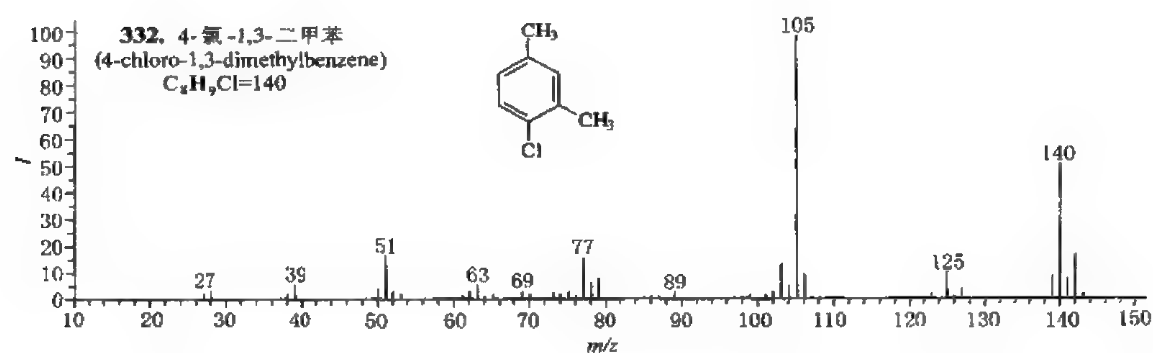
329. 2-氯-1,3-二甲苯
(2-chloro-1,3-dimethylbenzene)
$C_8H_9Cl$=140
CH3
Cl
CH3
105
140
51
77
125
28
39
63
69
89
I
m/z

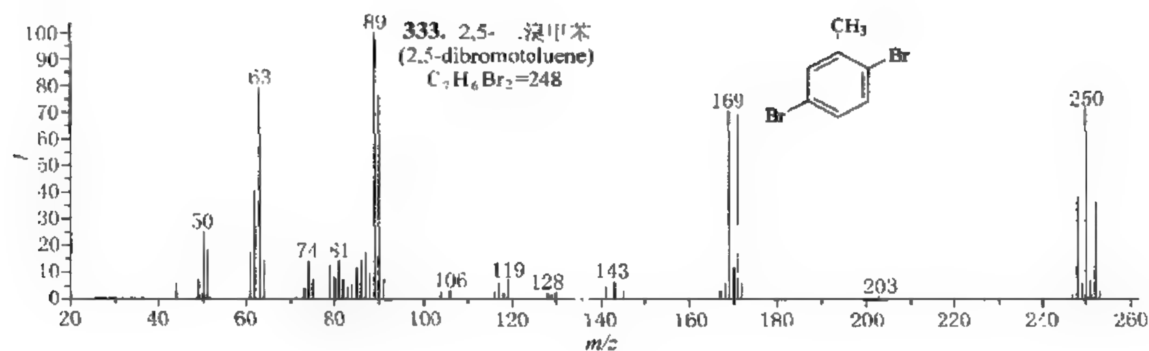
330. 2-氯-1,4-二甲苯
(2-chloro-1,4-dimethylbenzene)
$C_8H_9Cl$=140
CH3
Cl
CH3
105
140
51
77
125
27
39
63
69
89
I
m/z

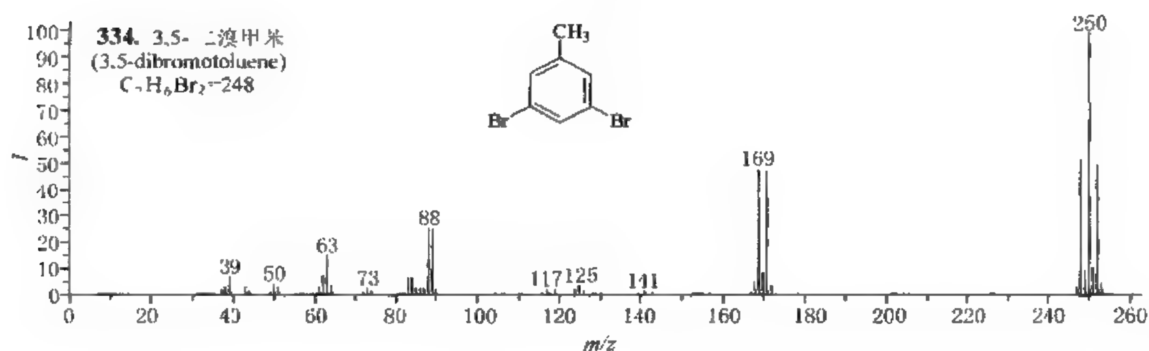



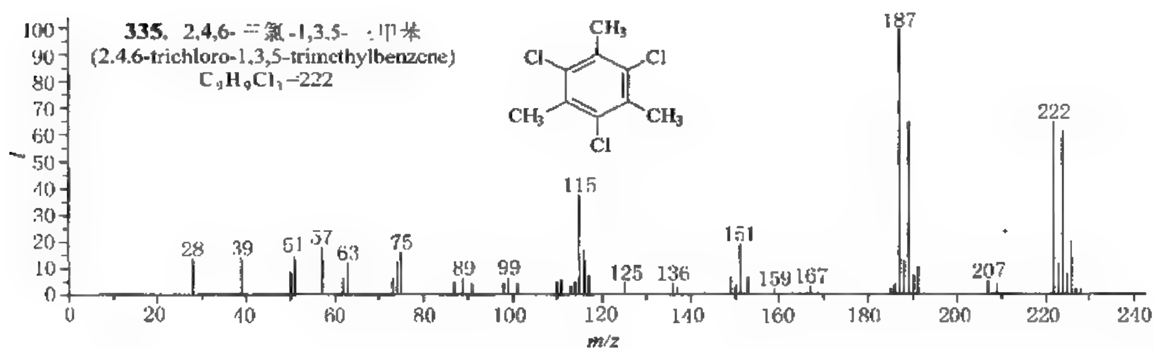
331. 4-氯-1,2-二甲苯
(4-chloro-1,2-dimethylbenzene)
$C_8H_9Cl$=140
CH3
CH3
Cl
105
140
51
125
77
39
63
27
15
89
I
m/z

332. 4-氯-1,3-二甲苯
(4-chloro-1,3-dimethylbenzene)
$C_8H_9Cl$=140
CH3
CH3
Cl
105
140
51
77
125
27
39
63
69
89
I
m/z

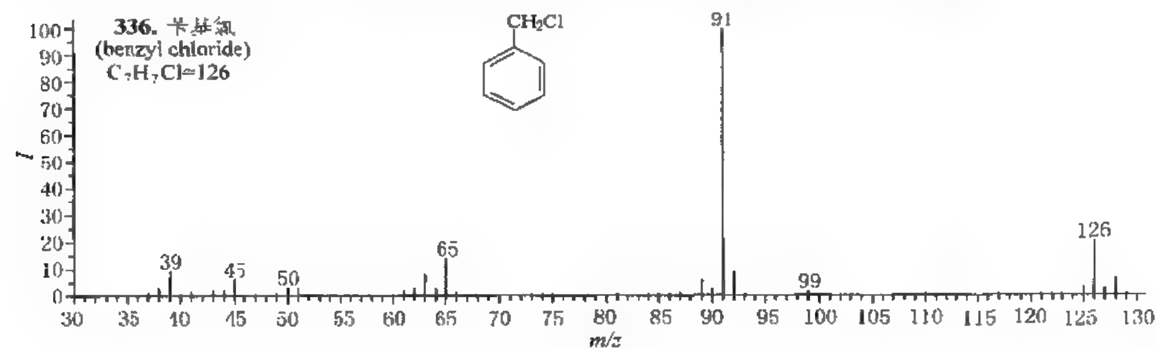


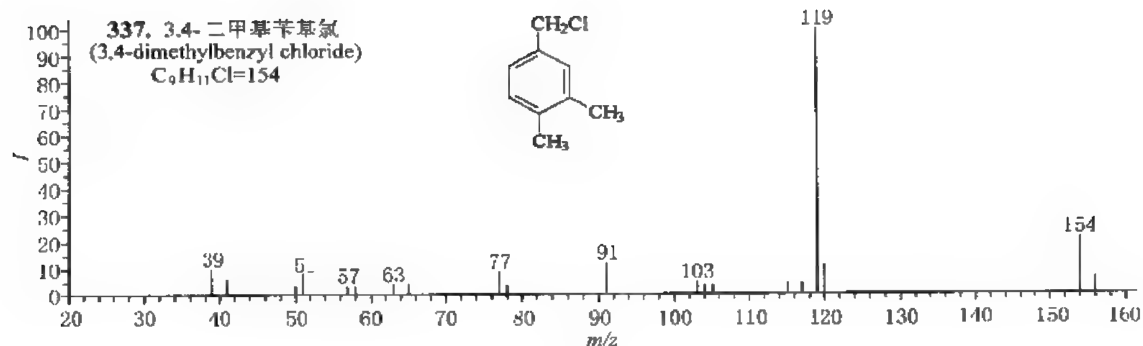



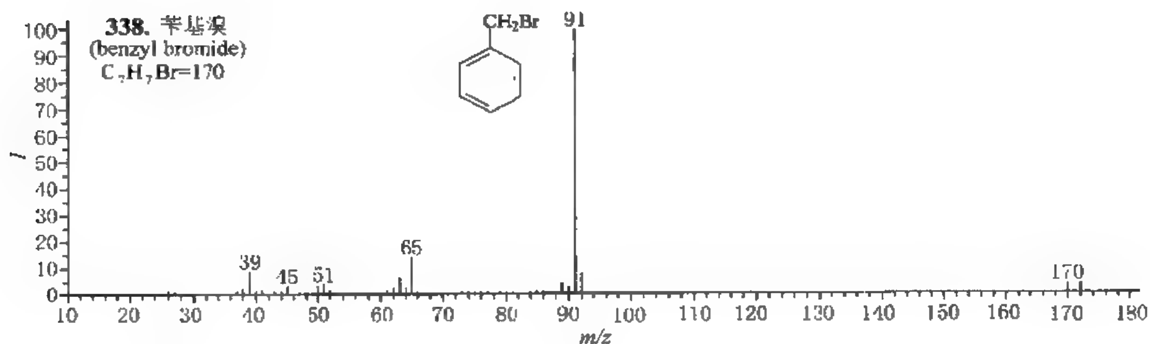



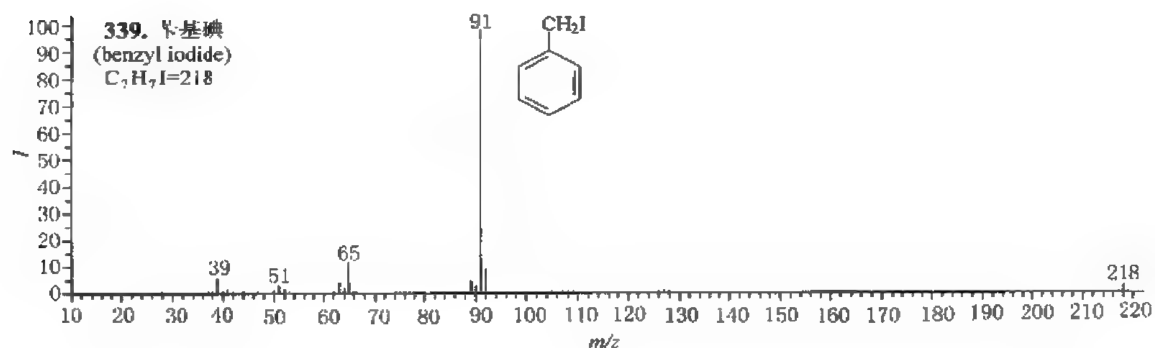

## 六、卤 苄 类

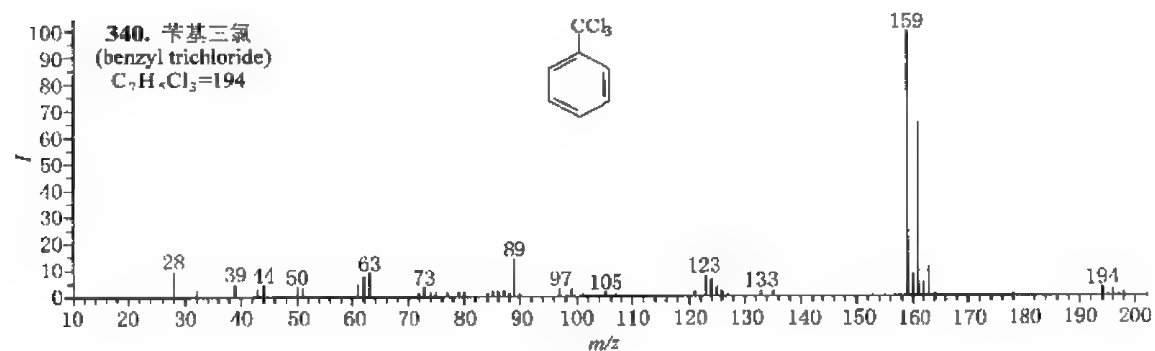
单卤苄类（336～339）主要是失卤原子和失乙炔，多卤苄（340）是失氯。




337. 3,4-二甲基苄基氯
(3,4-dimethylbenzyl chloride)
C9H11Cl=154
CH2Cl
CH3
CH3
119
154
39
57
63
77
91
103
m/z


338. 苄基溴
(benzyl bromide)
C7H7Br=170
CH2Br
91
39
45
51
65
170
m/z

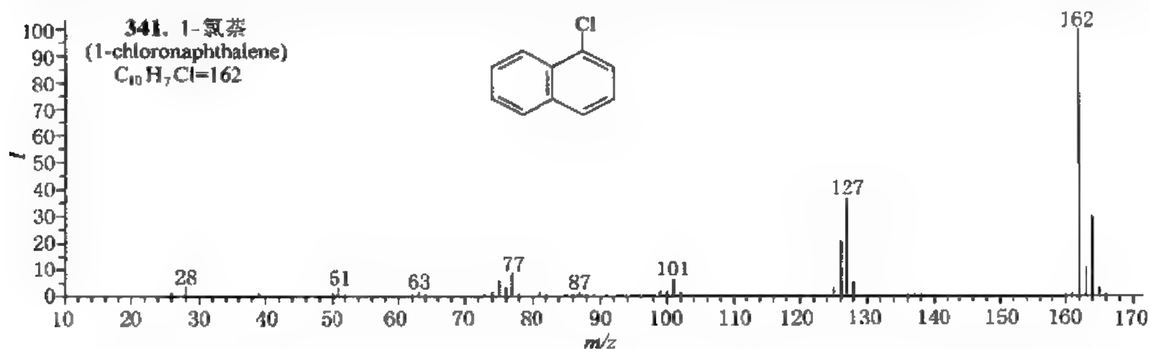

339. 苄基碘
(benzyl iodide)
C7H7I=218
CH2I
91
39
51
65
218
m/z

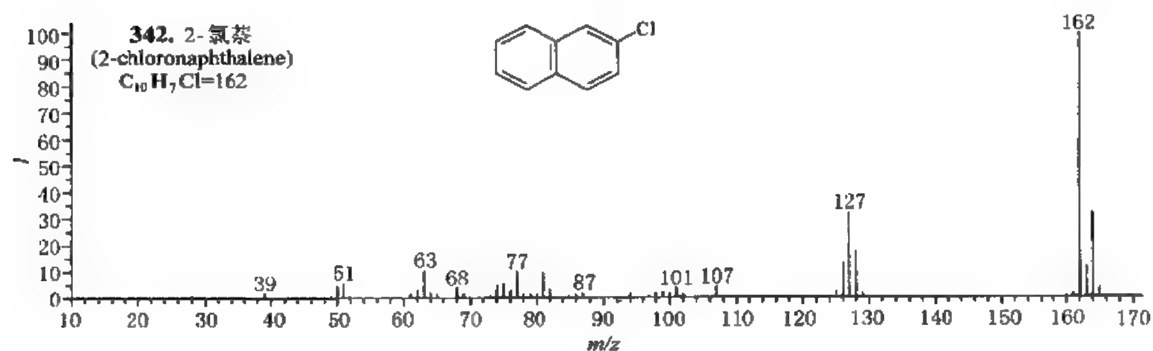

340. 苄基三氯
(benzyl trichloride)
C7H5Cl3=194
CCl3
159
28
39
44
50
63
73
89
97
105
123
133
194
m/z

## 七、卤代萘类

一氯萘类（341，342）主要是失去氯原子。

含卤化合物中的氯化物和溴化物，都有一定的同位素峰强度比值，请参阅文献 4 的 P. 23。



# 第五章 醇、酚和醚类

## 第一节 醇 类

### 一、伯 醇 类

(1) 甲醇 (343)、乙醇 (344) 丙醇 (345) 和丁醇 (346) 的主要裂解是 α-裂解生成M－1和强峰 $m/z$ 31 ($CH_2=\overset{+}{O}H$)，分子离子的强度渐次减弱。

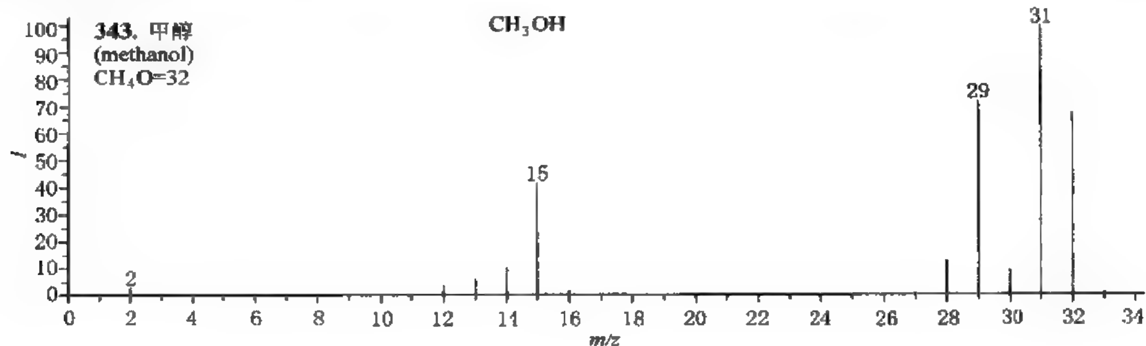
(2) 自丙醇 (345) 开始，$M-H_2O$ 离子渐次增强，这些离子是 $m/z$ 42 (丙醇)，56 (丁醇)，70 (戊醇)，84 (己醇)，98 (庚醇)，126 (壬醇) 和 154 (十一醇) 等。

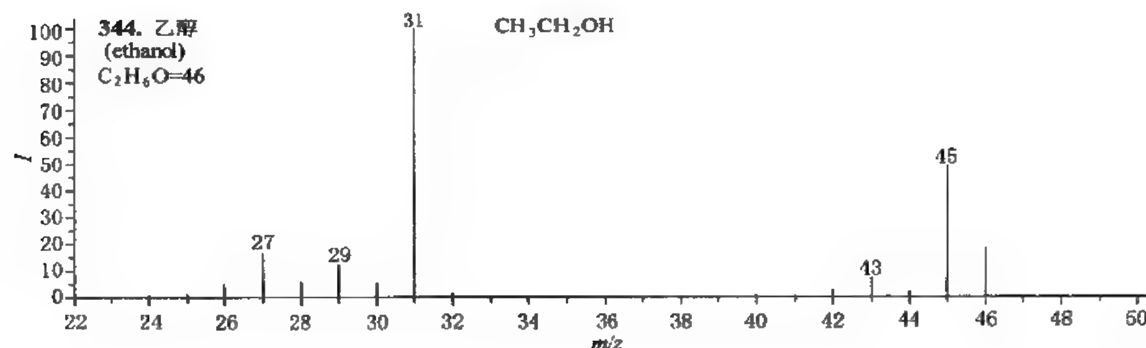
(3) 自戊醇 (347) 开始，$M-H_2O$ 离子能继续失去乙烯，这些离子是 $m/z$ 42 (戊醇)，56 (己醇)，70 (庚醇)，84 (壬醇)，126 (十一醇) 和 140 (十二醇) 等。

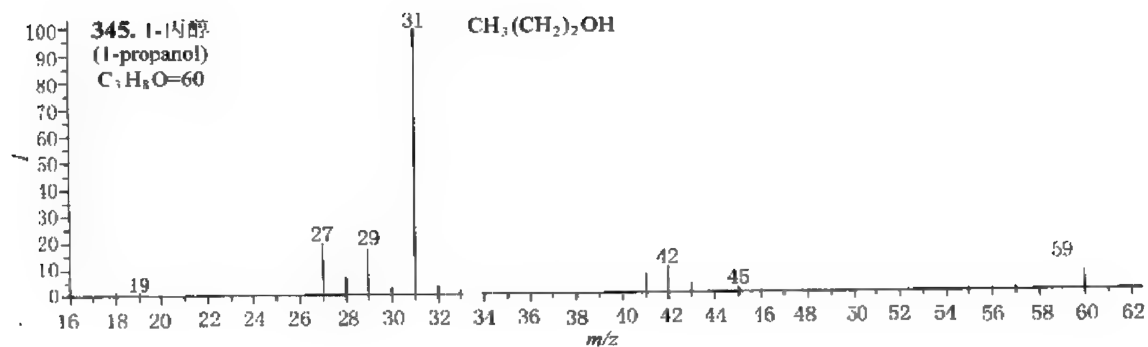
(4) 长链伯醇 (348～363) 的 $M-H_2O$ 离子和 $M-H_2O-C_2H_4$ 离子仍很明显，这 2 个离子的出现对于鉴定伯醇类很有意义。

(5) β-氨基乙醇 (364) 的主要裂解是 α-裂解生成基峰 $m/z$ 30 ($CH_2=\overset{+}{N}H_2$)。

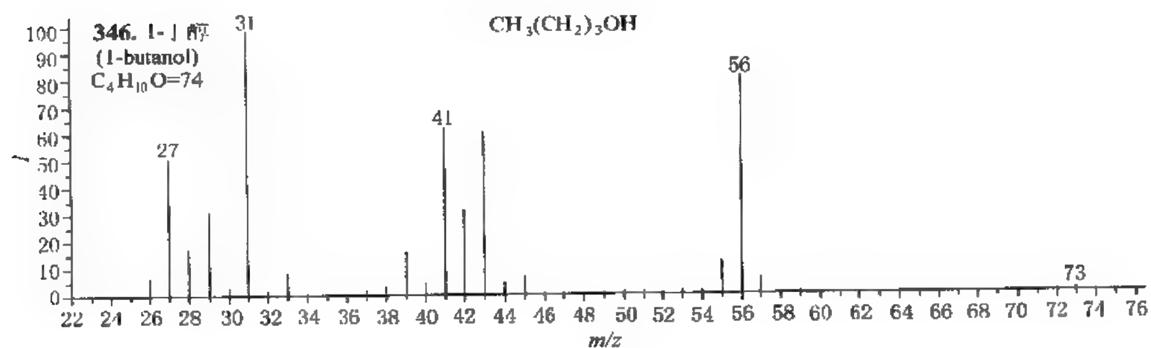
(6) 2-溴乙醇 (365) 的主要裂解是失溴和 α-裂解生成离子 $m/z$ 31 ($CH_2=\overset{+}{O}H$)，3-溴-1-丙醇 (366) 的主要裂解与丙醇相同，即能失水 ($m/z$ 120) 和生成离子 $m/z$ 31，另外是能失溴和失溴化氢。



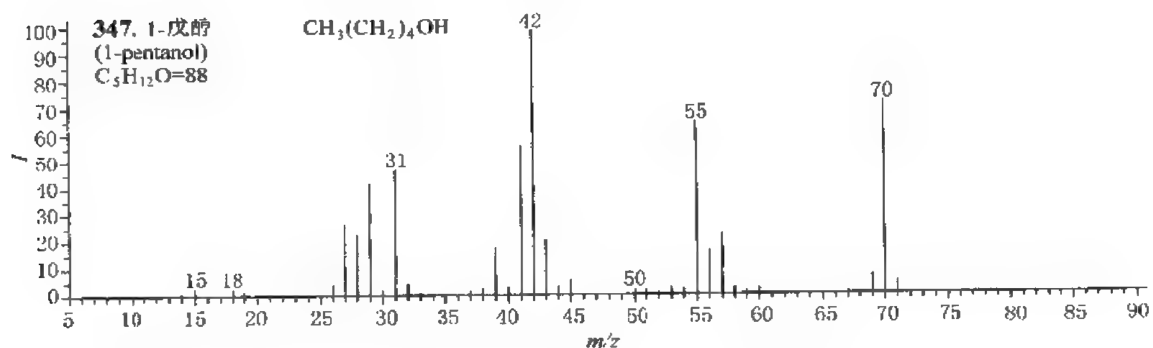





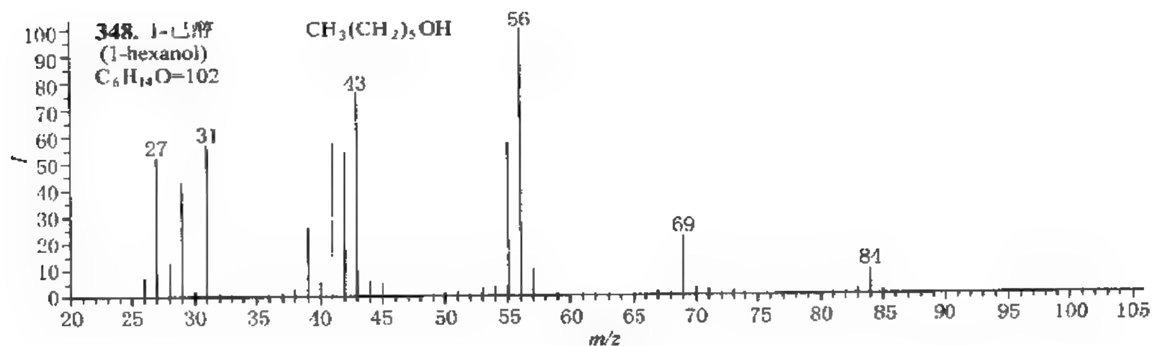
345. 1-丙醇
(1-propanol)
C3H8O=60
CH3(CH2)2OH
31
27
29
19
42
45
59
I
m/z

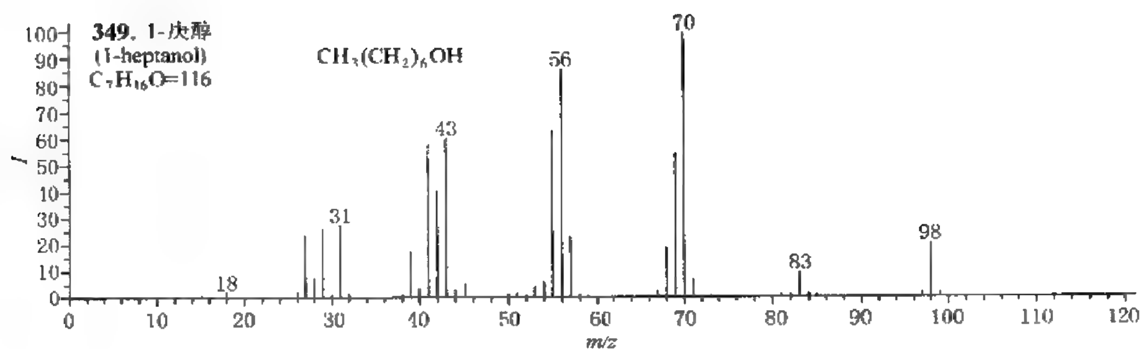
346. 1-丁醇
(1-butanol)
C4H10O=74
CH3(CH2)3OH
31
56
41
27
73
I
m/z

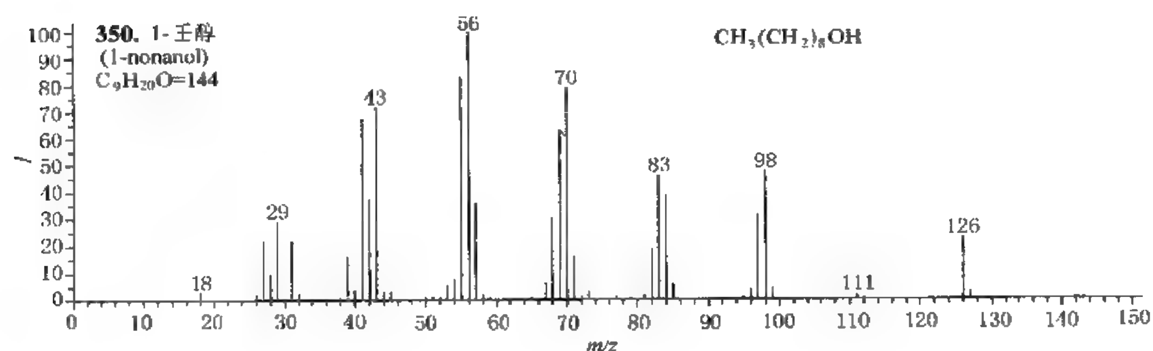
347. 1-戊醇
(1-pentanol)
C5H12O=88
CH3(CH2)4OH
42
70
55
31
15
18
50
I
m/z

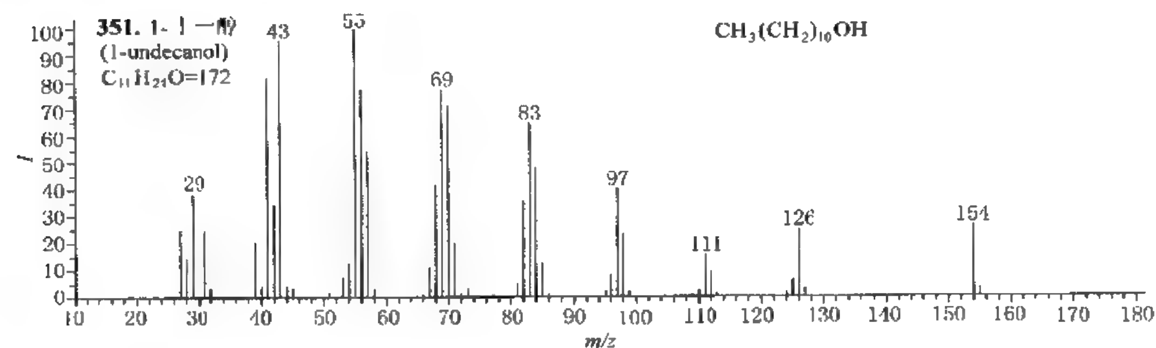
348. 1-己醇
(1-hexanol)
C6H14O=102
CH3(CH2)5OH
56
43
27
31
69
84
I
m/z



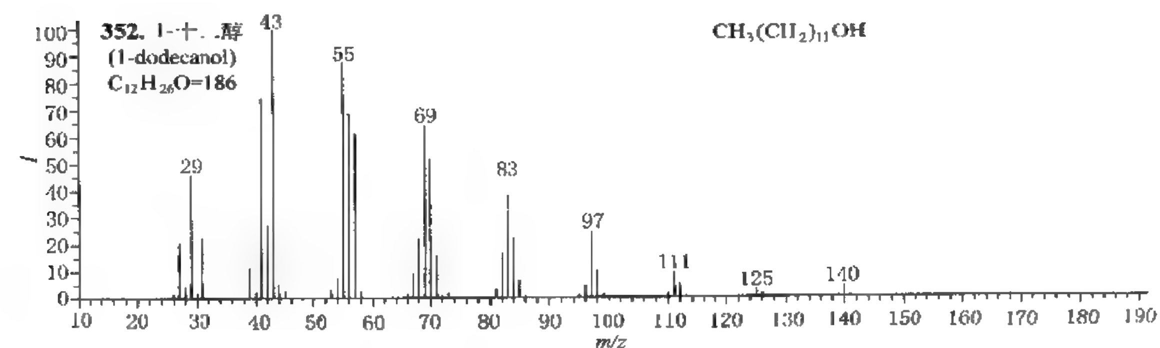
349. 1-庚醇
(1-heptanol)
$C_7H_{16}O$=116
$CH_3(CH_2)_6OH$
I
m/z
18
31
43
56
70
83
98

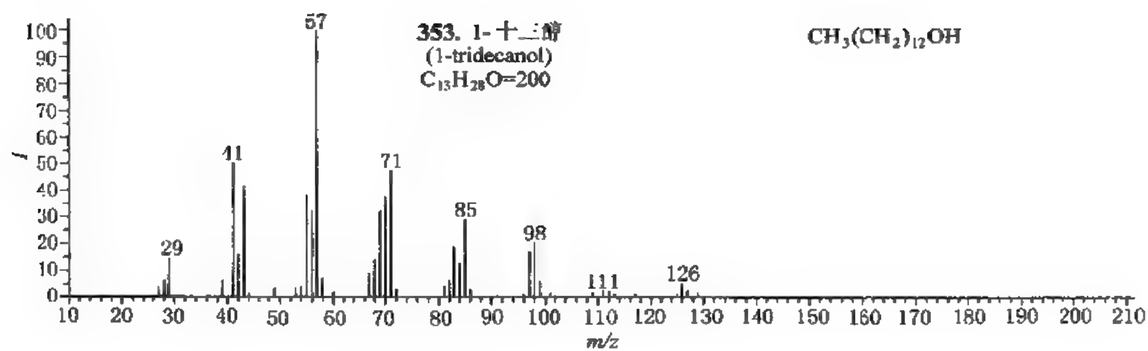
350. 1-壬醇
(1-nonanol)
$C_9H_{20}O$=144
$CH_3(CH_2)_8OH$
I
m/z
18
29
43
56
70
83
98
111
126

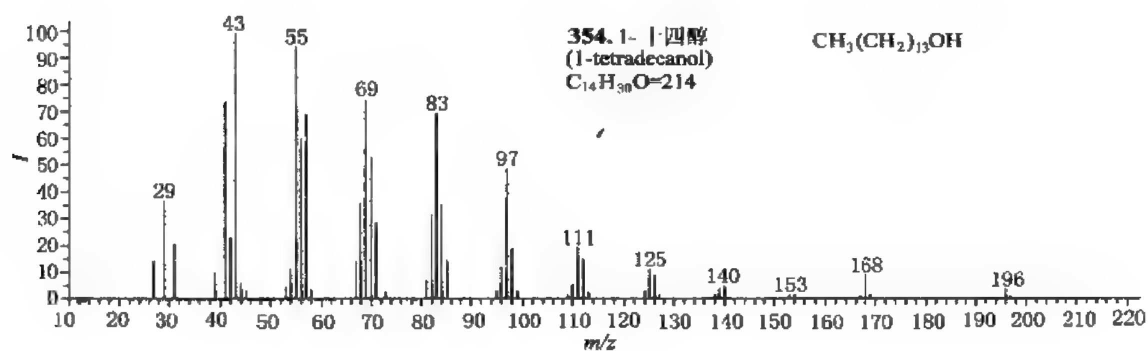



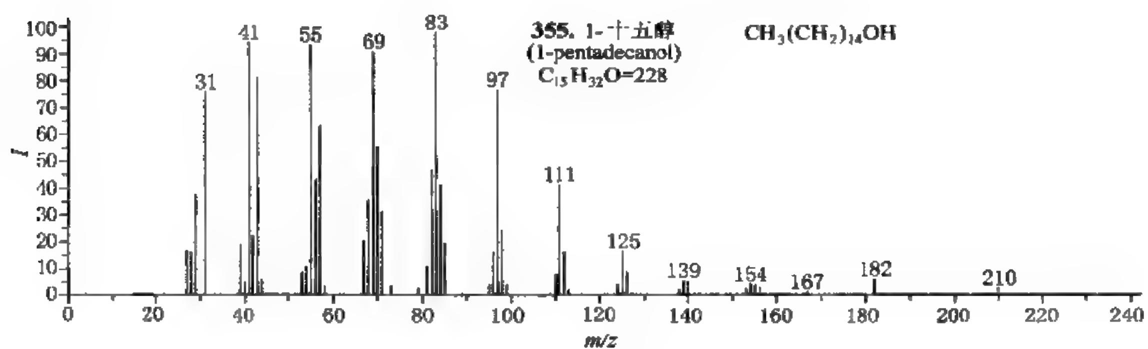
351. 1-十一醇
(1-undecanol)
$C_{11}H_{24}O$=172
$CH_3(CH_2)_{10}OH$
I
m/z
29
43
55
69
83
97
111
126
154

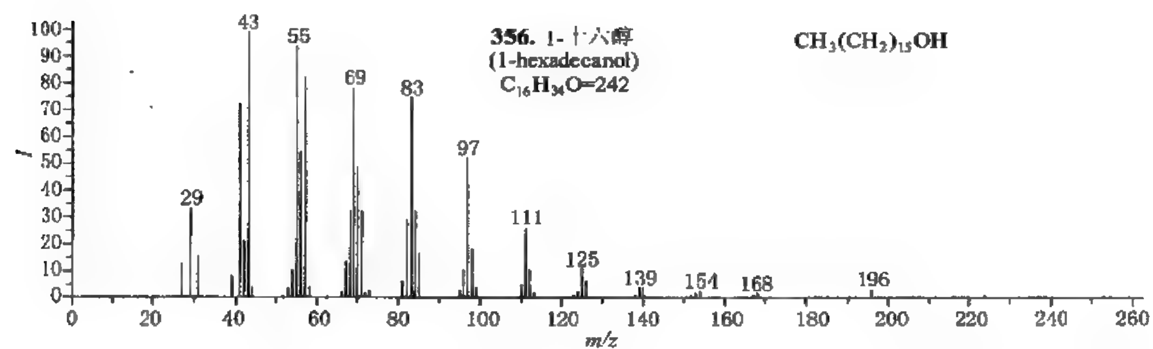



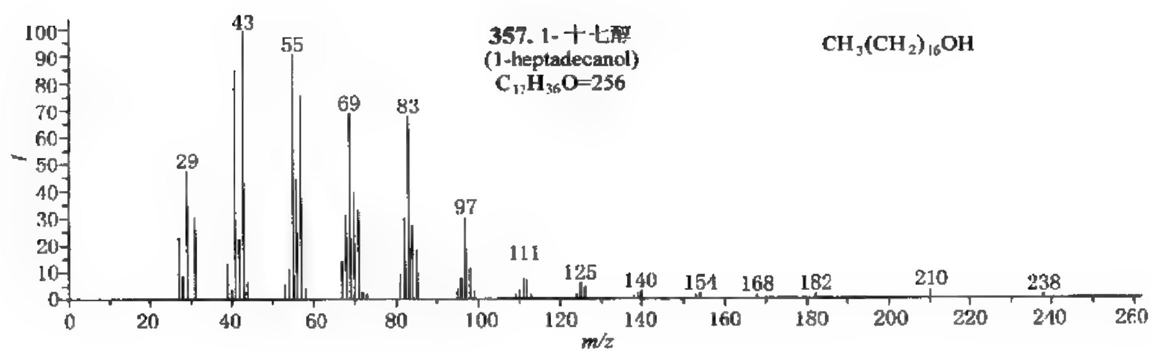
352. 1-十二醇
(1-dodecanol)
$C_{12}H_{26}O$=186
$CH_3(CH_2)_{11}OH$
I
m/z
29
43
55
69
83
97
111
125
140

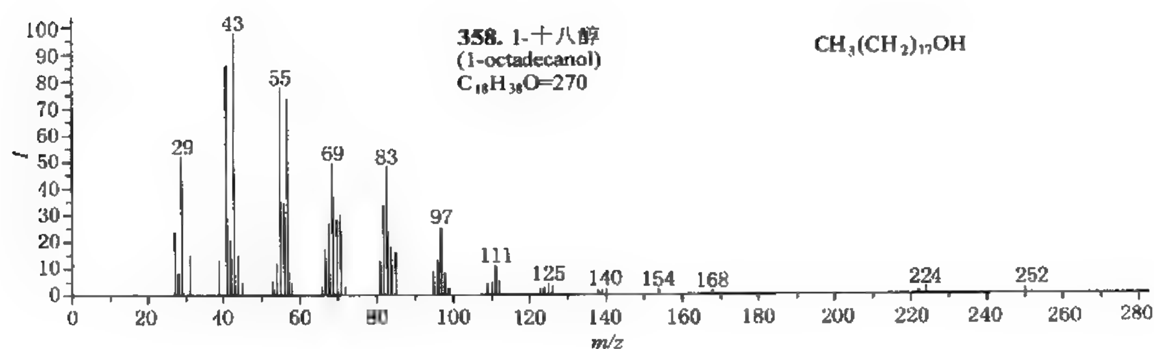

353. 1-十三醇
(1-tridecanol)
$C_{13}H_{28}O$=200
$CH_3(CH_2)_{12}OH$
57
41
71
85
29
98
111
126
I
m/z

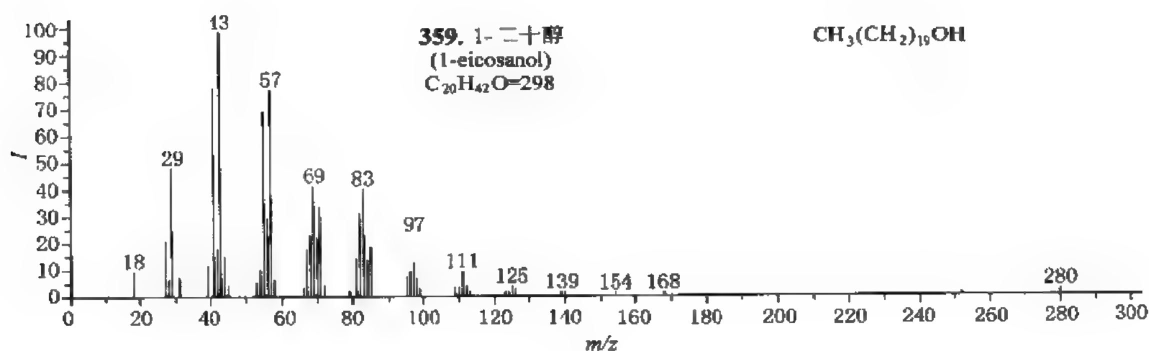

354. 1-十四醇
(1-tetradecanol)
$C_{14}H_{30}O$=214
$CH_3(CH_2)_{13}OH$
43
55
69
83
97
29
111
125
140
153
168
196
I
m/z

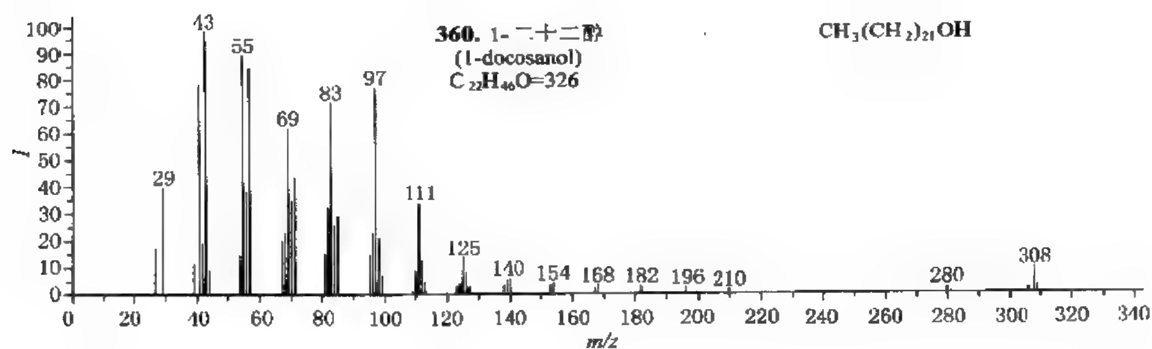

355. 1-十五醇
(1-pentadecanol)
$C_{15}H_{32}O$=228
$CH_3(CH_2)_{14}OH$
83
41
55
69
31
97
111
125
139
154
167
182
210
I
m/z

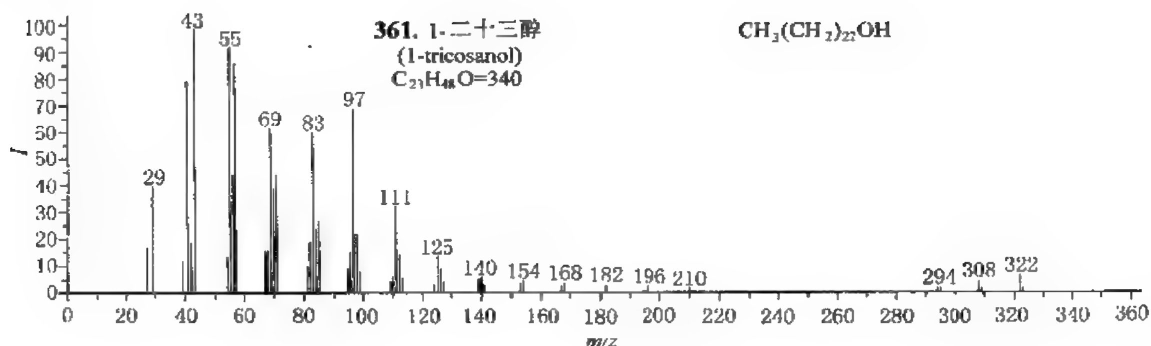

356. 1-十六醇
(1-hexadecanol)
$C_{16}H_{34}O$=242
$CH_3(CH_2)_{15}OH$
43
55
69
83
97
29
111
125
139
154
168
196
I
m/z


357. 1-十七醇
(1-heptadecanol)
$C_{17}H_{36}O$=256
$CH_3(CH_2)_{16}OH$
43
55
29
69
83
97
111
125
140
154
168
182
210
238
I
m/z

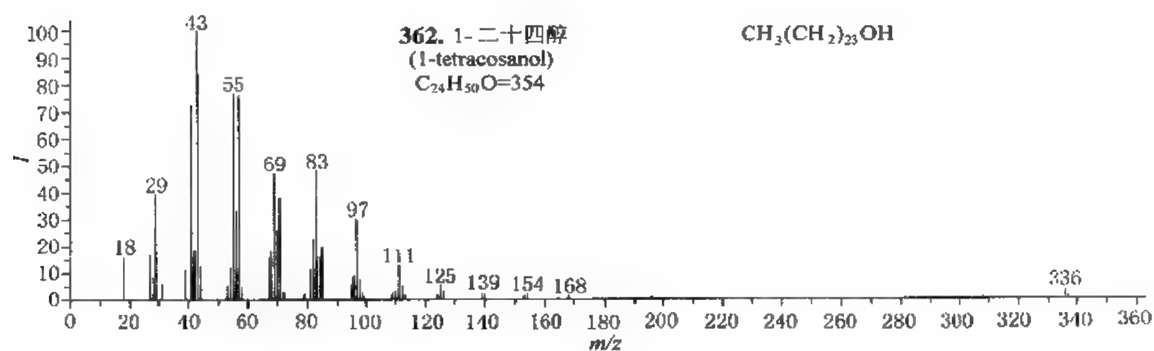

358. 1-十八醇
(1-octadecanol)
$C_{18}H_{38}O$=270
$CH_3(CH_2)_{17}OH$
43
55
29
69
83
97
111
125
140
154
168
224
252
I
m/z


359. 1-二十醇
(1-eicosanol)
$C_{20}H_{42}O$=298
$CH_3(CH_2)_{19}OH$
43
57
29
69
83
97
18
111
125
139
154
168
280
I
m/z

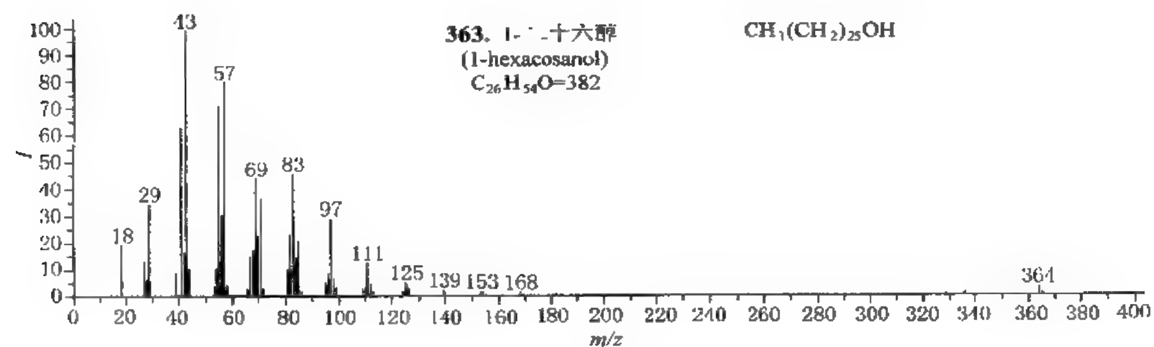

360. 1-二十二醇
(1-docosanol)
$C_{22}H_{46}O$=326
$CH_3(CH_2)_{21}OH$
43
55
97
83
69
29
111
125
140
154
168
182
196
210
280
308
I
m/z



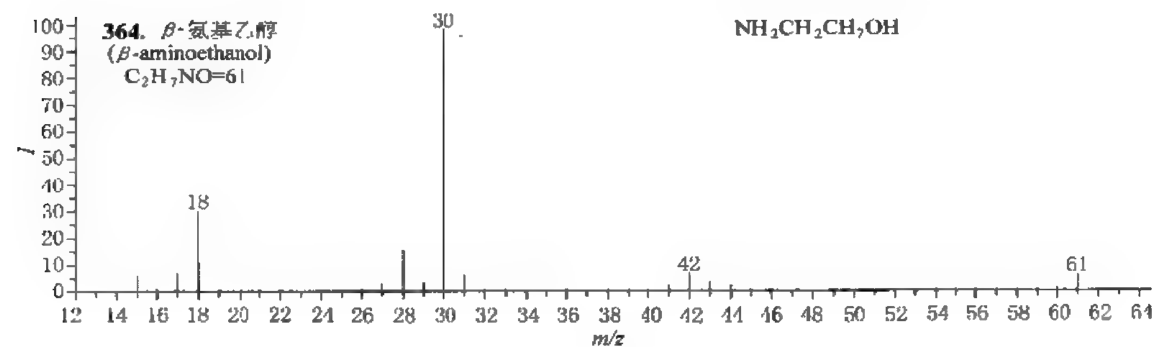
361. 1-二十三醇
(1-tricosanol)
C23H48O=340
CH3(CH2)22OH
I
m/z
29
43
55
69
83
97
111
125
140
154
168
182
196
210
294
308
322

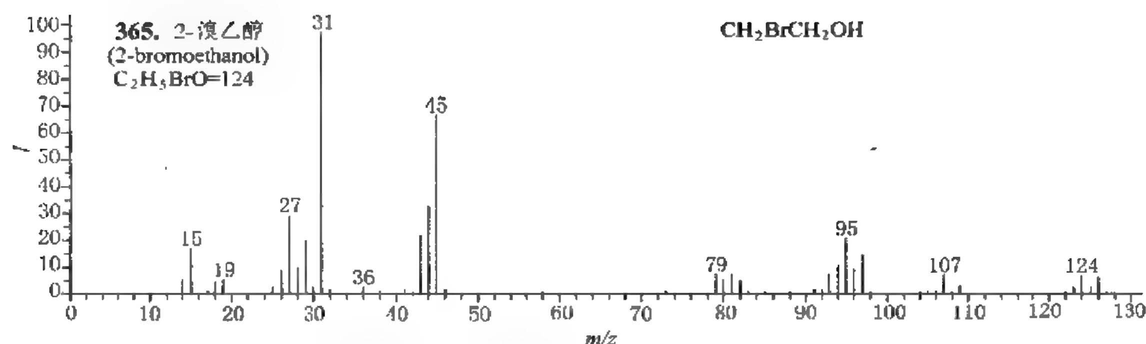
362. 1-二十四醇
(1-tetracosanol)
C24H50O=354
CH3(CH2)23OH
I
m/z
18
29
43
55
69
83
97
111
125
139
154
168
336

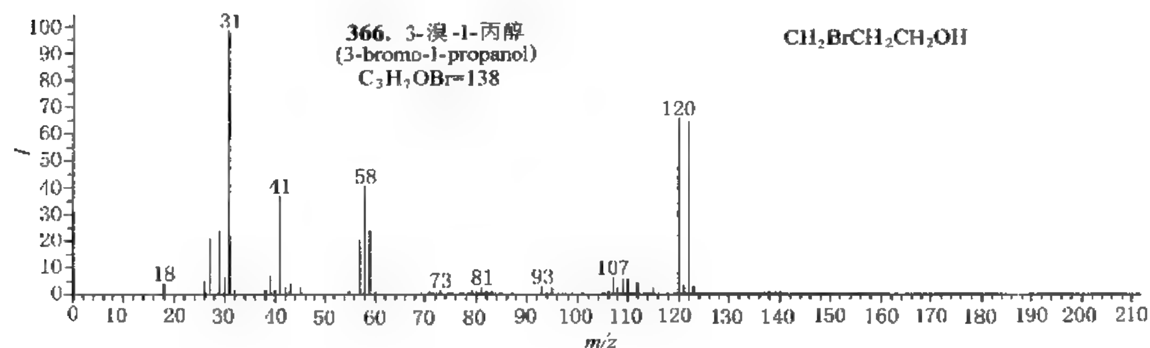



363. 1-二十六醇
(1-hexacosanol)
C26H54O=382
CH3(CH2)25OH
I
m/z
18
29
43
57
69
83
97
111
125
139
153
168
364

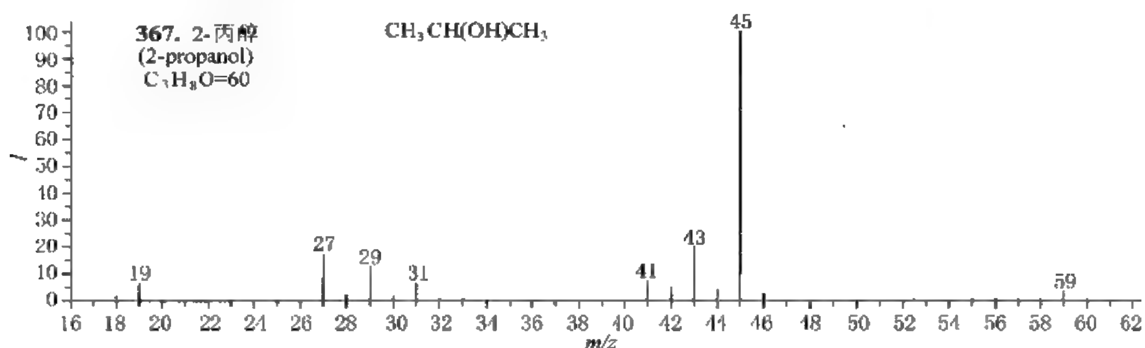
364. β-氨基乙醇
(β-aminoethanol)
C2H7NO=61
NH2CH2CH2OH
I
m/z
18
30
42
61

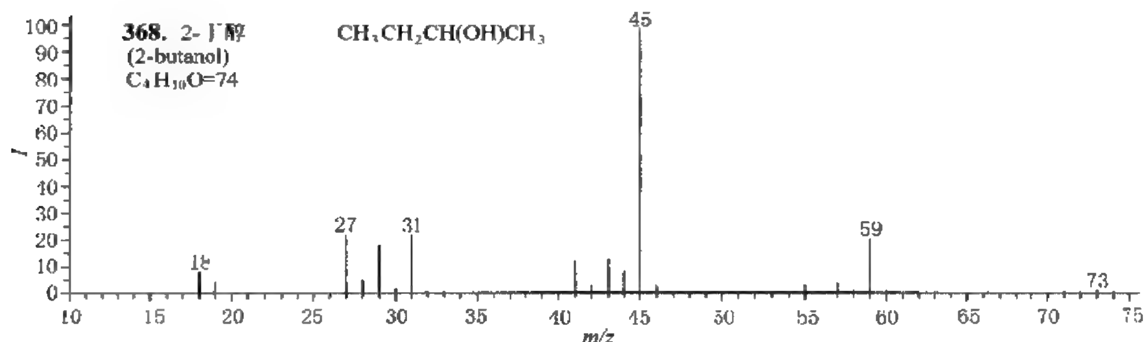


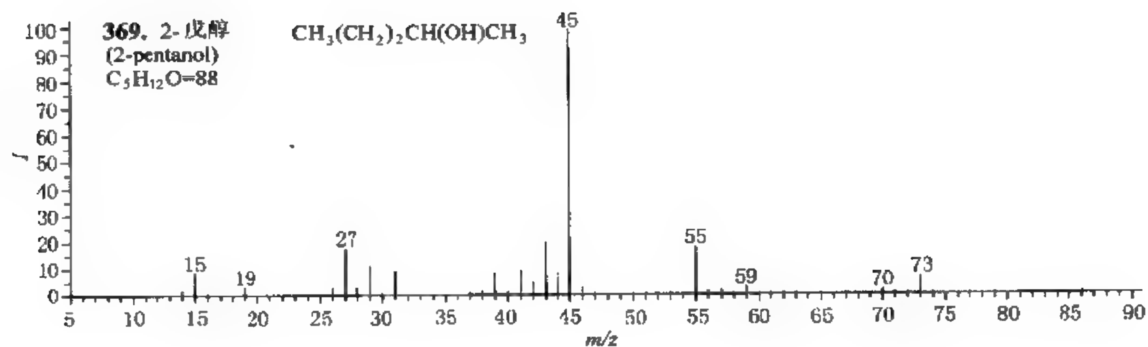



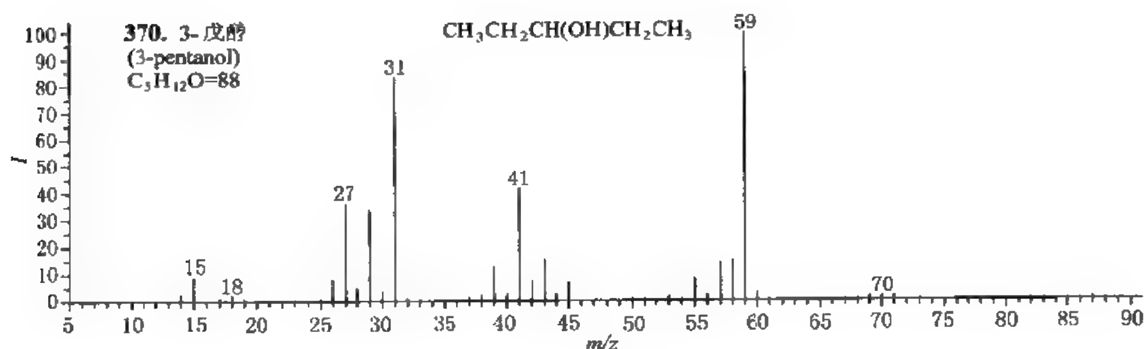

## 二、仲 醇 类

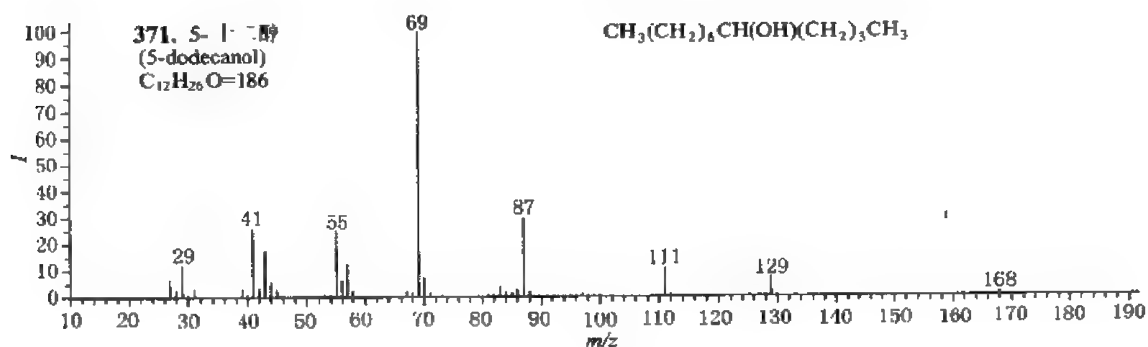
仲醇类（367～373）的主要裂解是羟基两侧的 $\alpha$-裂解，产物是2个含羟基的离子，其中质量小者有更大的相对丰度。继续的裂解有的是失水，有的是失乙烯。大分子仲醇多出现 $M-CH_3$ 和 $M-H_2O$ 离子，但都较弱。

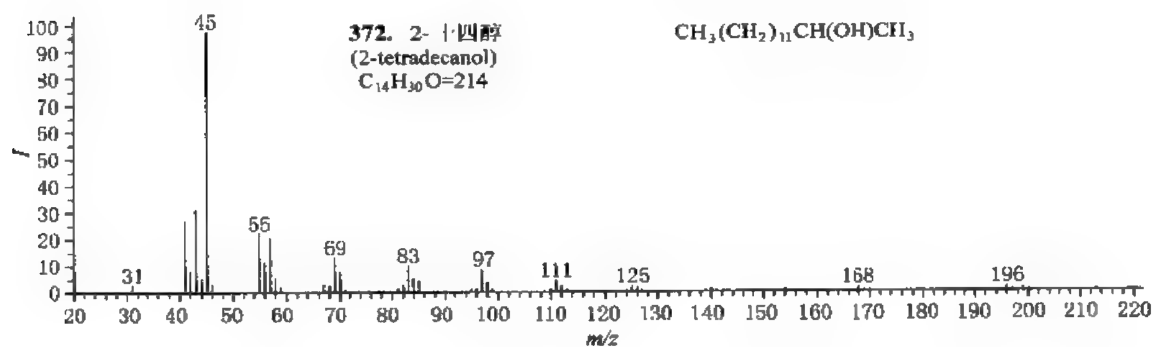


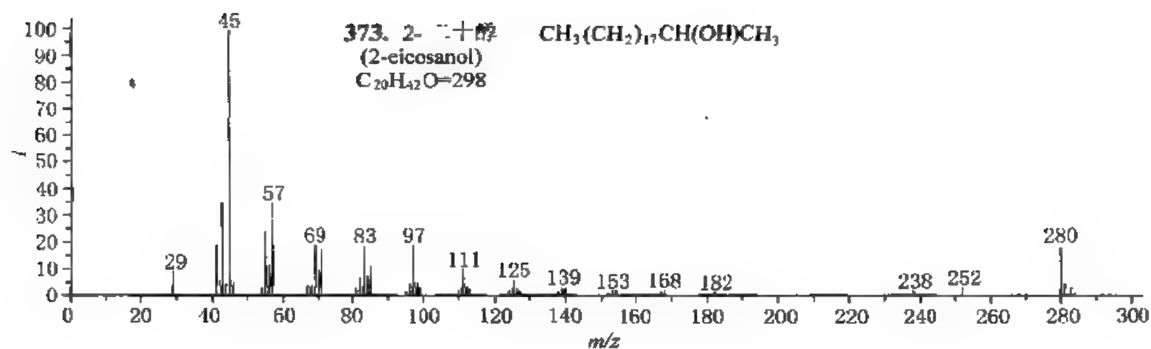




369. 2-戊醇
(2-pentanol)
$C_5H_{12}O$=88
$CH_3(CH_2)_2CH(OH)CH_3$
45
27
15
19
55
59
70
73
I
m/z


370. 3-戊醇
(3-pentanol)
$C_5H_{12}O$=88
$CH_3CH_2CH(OH)CH_2CH_3$
59
31
41
27
15
18
70
I
m/z

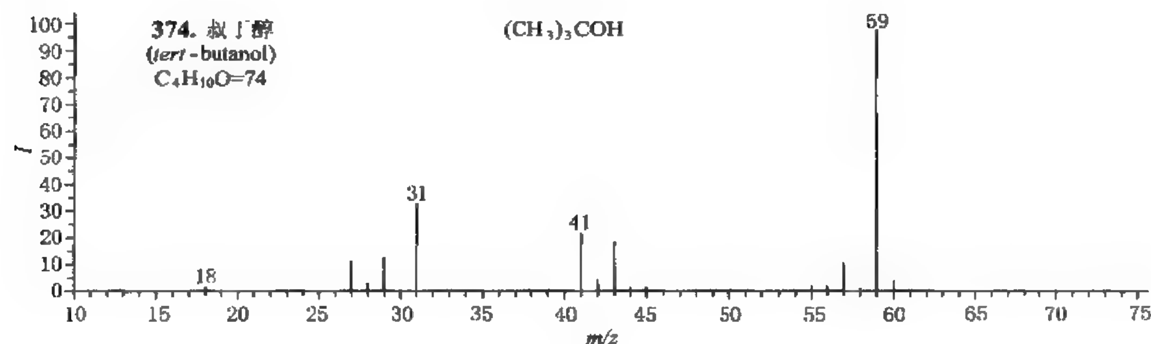

371. 5-十二醇
(5-dodecanol)
$C_{12}H_{26}O$=186
$CH_3(CH_2)_6CH(OH)(CH_2)_3CH_3$
69
87
41
55
29
111
129
168
I
m/z


372. 2-十四醇
(2-tetradecanol)
$C_{14}H_{30}O$=214
$CH_3(CH_2)_{11}CH(OH)CH_3$
45
56
69
83
97
111
125
168
196
31
I
m/z



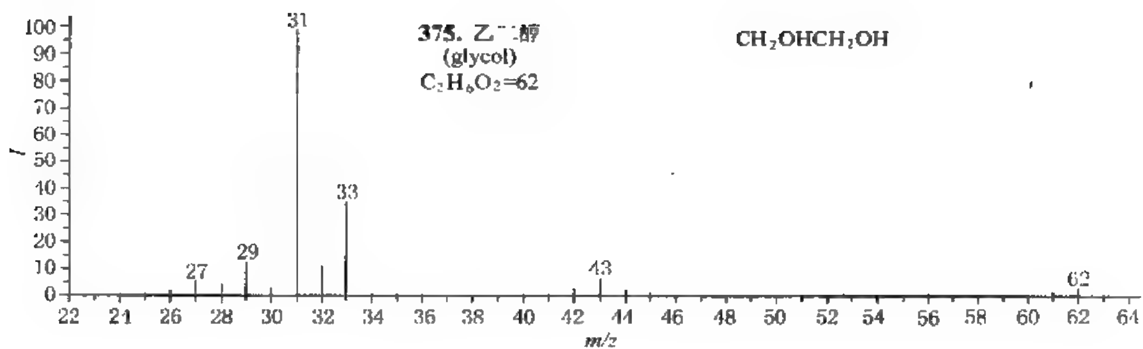

## 三、叔 醇 类

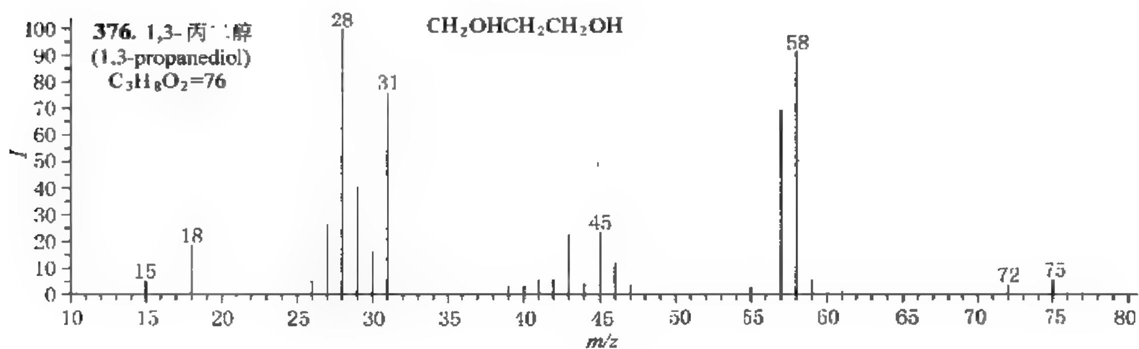
叔丁醇（374）的主要裂解是 α-裂解失去甲基，裂解之强烈致使分子离子（$m/z$ 74）没有出现。

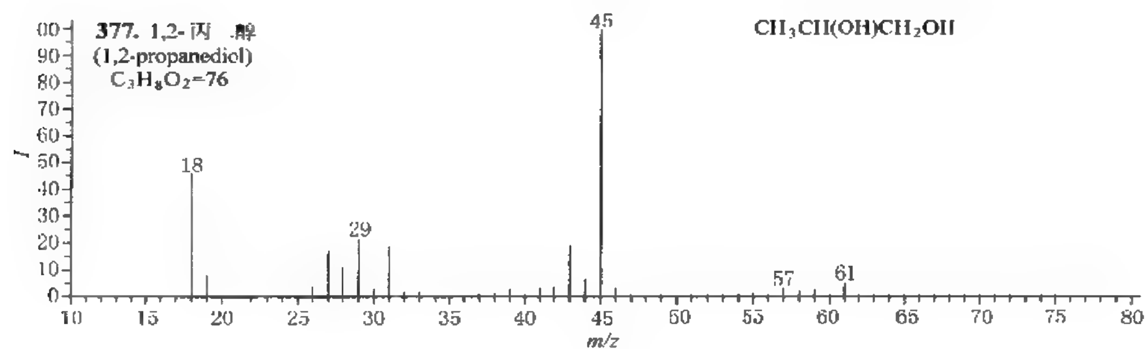


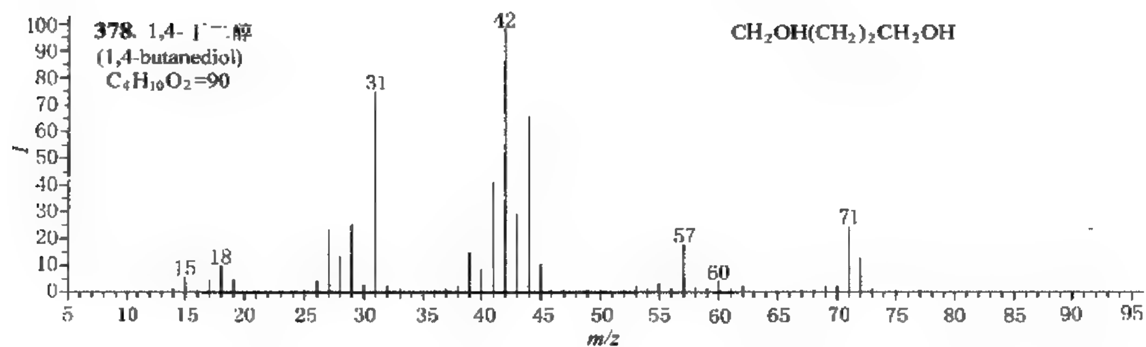

## 四、多 元 醇 类

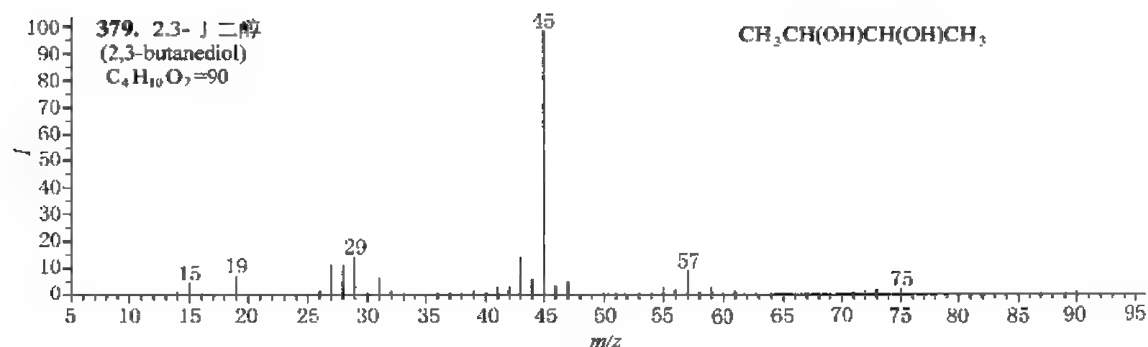
乙二醇（375）的主要裂解是双 α-裂解使分子离子一分为二，得基峰 $m/z$ 31。1,3-丙二醇（376）的主要裂解是失水并再失 1 个氢，α-裂解生成离子 $m/z$ 31 和 45。1,2-丙二醇（377）也是 α-裂解生成这 2 个离子，但裂解更强烈。1,4-丁二醇（378）与 1,3-丙二醇（376）相似，也是先失水再失氢，失水离子能进行麦氏重排失去甲醛得基峰 $m/z$ 42，α-裂解产生的离子 $m/z$ 31也存在。2，3-丁二醇（379）的裂解类似于乙二醇（375）的，也是 α-裂解把分子离子一分为二，得基峰 $m/z$ 45。二呋喃基乙二醇（380）也进行同样的裂解，得基峰 $m/z$ 97，而进行双键的麦氏重排并转移羟基上的氢原子到呋喃环上，则得离子 $m/z$ 98，离子 $m/z$ 110 是失去 1 个呋喃环和 1 个羟基的离子。甘油（丙三醇，381）的主要裂解是 α-裂解生成离子 $m/z$ 61 和 31，前者再失 1 个分子水得强峰 $m/z$ 43.

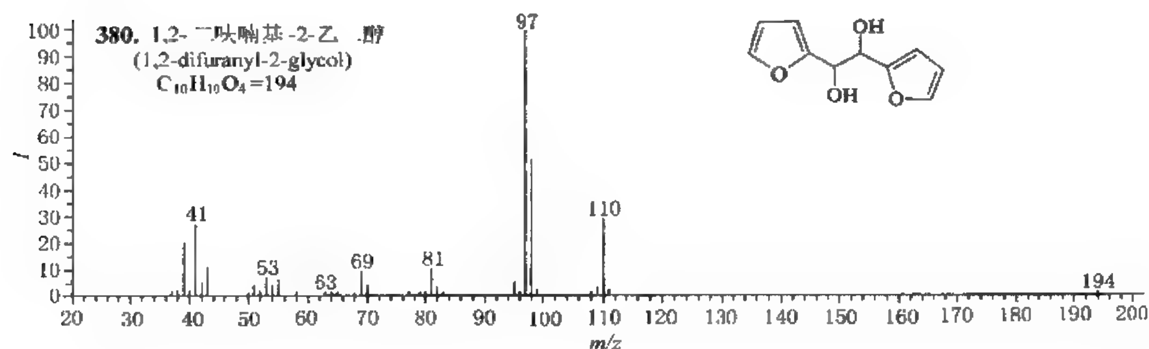

375. 乙二醇
(glycol)
$C_2H_6O_2$=62
$CH_2OHCH_2OH$
31
33
29
27
43
62
I
m/z

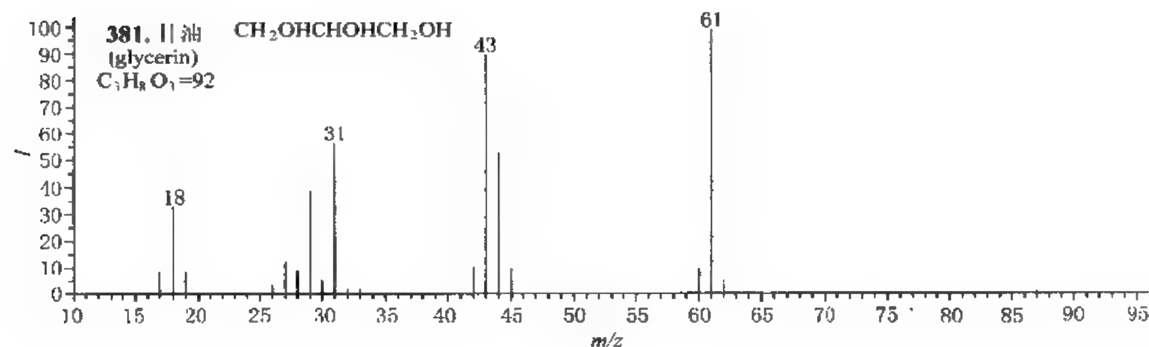

376. 1,3-丙二醇
(1,3-propanediol)
$C_3H_8O_2$=76
$CH_2OHCH_2CH_2OH$
28
58
31
45
18
15
72
75
I
m/z


377. 1,2-丙二醇
(1,2-propanediol)
$C_3H_8O_2$=76
$CH_3CH(OH)CH_2OH$
45
18
29
57
61
I
m/z


378. 1,4-丁二醇
(1,4-butanediol)
$C_4H_{10}O_2$=90
$CH_2OH(CH_2)_2CH_2OH$
42
31
71
57
60
18
15
I
m/z

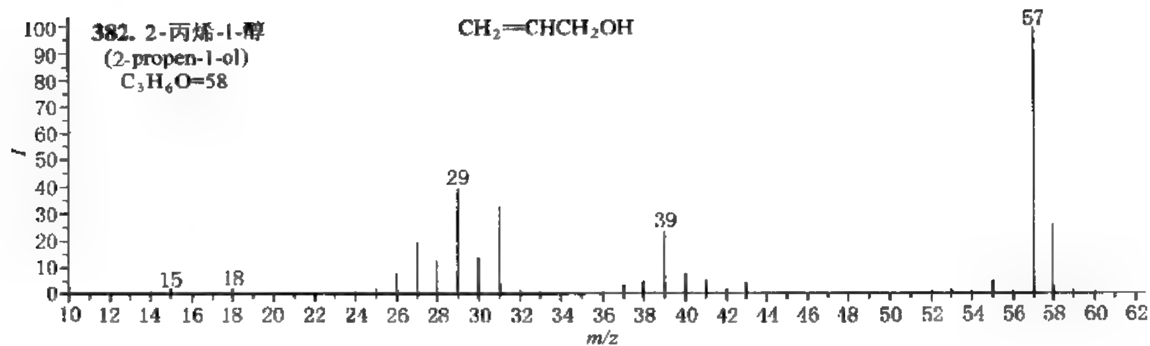


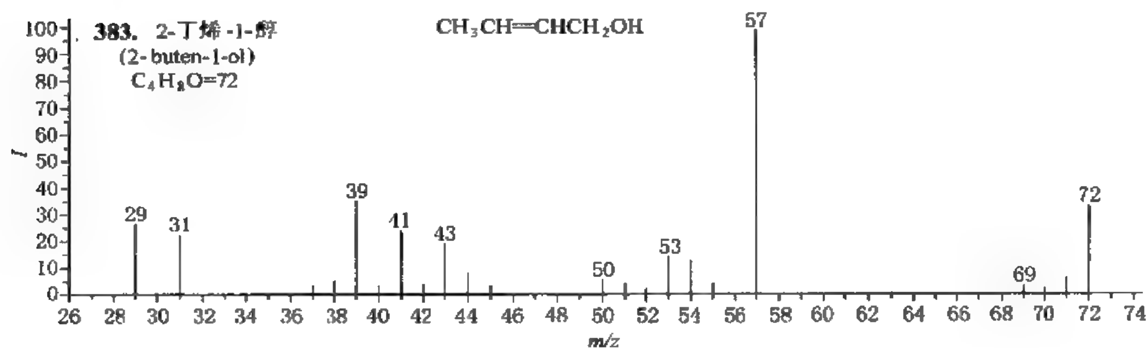



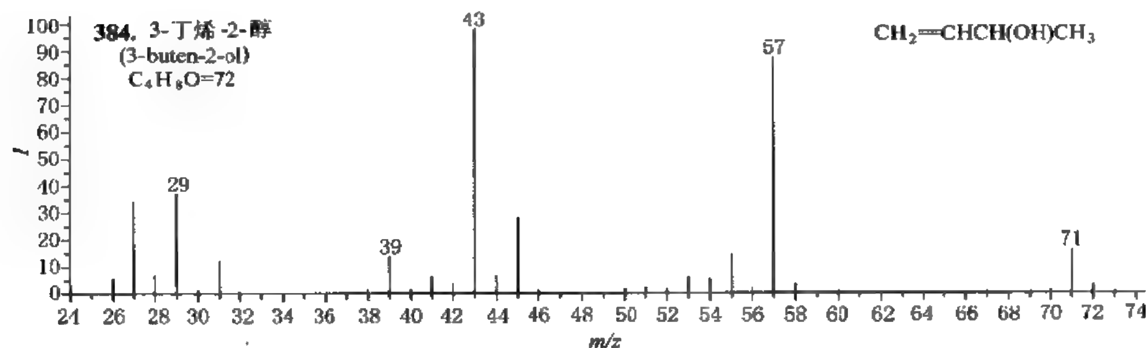



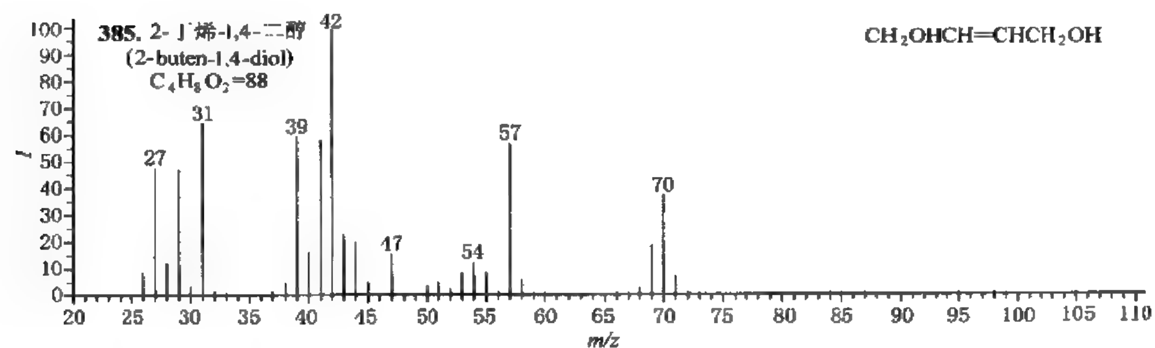

## 五、烯 醇 类

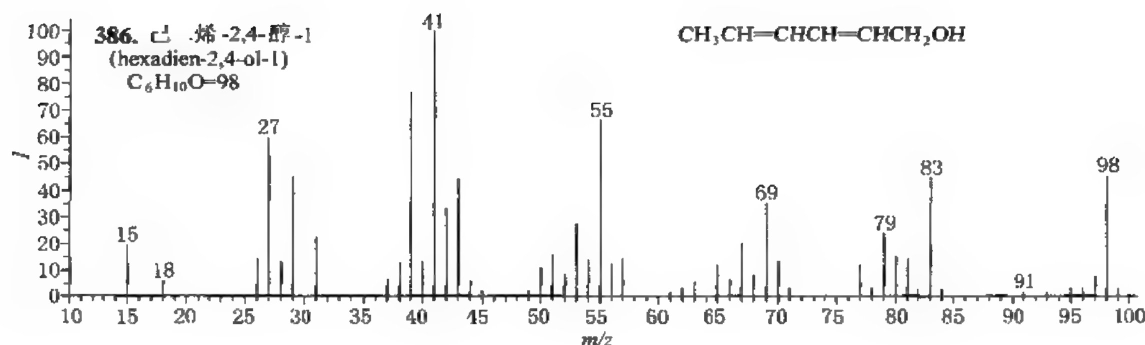
2-丙烯-1-醇（382）的最主要裂解是M−1，α-裂解不重要。2-丁烯-1-醇（383）的重要裂解是重排氢原子后失去甲基，3-丁烯-1-醇（384）的M−1离子也很强，但重要的裂解是失甲基，离子 $m/z$ 43 可能是重排双键后失去乙基生成的乙酰基离子。2-丁烯-1,4-二醇（385）的重要裂解是α-裂解生成互补离子 $m/z$ 31 和 57，次要的裂解是失水，然后重排失去乙烯，分别生成离子 $m/z$ 70 和 42。2,4-己二烯-1-醇（386）的裂解是失甲基和再失乙烯，$m/z$ 41是烯丙离子。


382. 2-丙烯-1-醇
(2-propen-1-ol)
C3H6O=58
CH2=CHCH2OH
57
29
39
15
18
I
m/z


383. 2-丁烯-1-醇
(2-buten-1-ol)
C4H8O=72
CH3CH=CHCH2OH
57
39
72
29
31
41
43
53
50
69
I
m/z


384. 3-丁烯-2-醇
(3-buten-2-ol)
C4H8O=72
CH2=CHCH(OH)CH3
43
57
29
39
71
I
m/z


385. 2-丁烯-1,4-二醇
(2-buten-1,4-diol)
C4H8O2=88
CH2OHCH=CHCH2OH
42
31
39
57
27
70
47
54
I
m/z




## 六、环　醇　类

(1) 环丁醇 (387) 的重要裂解是失去乙烯。

(2) 环戊醇 (388) 的重要裂解是重排失去乙基。1-甲基环戊醇 (389) 也是重排失去乙基，但也能重排生成丙酮离子 *m/z* 58，然后失去甲基得离子 *m/z* 43，后者也有可能来自离子 M—$C_2H_5$ 重排失去乙烯和分子离子重排产生的 $C_3H_7^+$ 离子。2-甲基环戊醇 (390) 是失水、失乙基和失丙基。

(3) 1,3-环戊二醇 (391) 的主要裂解是失水并再失去乙基，得离子 *m/z* 84 和 55，也能失去乙烯醇、乙醇基和乙醇，分别得离子 *m/z* 58，57 和 56。

(4) 环戊烯-3-二醇-1,2 (392) 的主要裂解是失水及生成乙烯醇离子。环戊烯-2-二醇-1,4 (393) 也是失水，并能生成乙酰基离子。

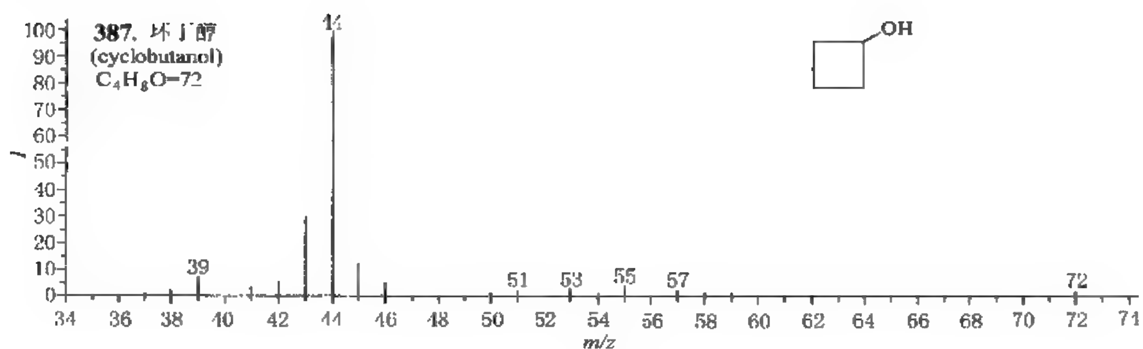
(5) 环己醇 (394) 主要是失水和重排失去 $C_3H_7$。2-甲基环己醇 (395) 也是失水，但重排失去的是 $C_4H_9$，3-甲基环己醇 (396) 的裂解与环己醇 (394) 相同，4-甲基环己醇 (397) 的裂解与 2-甲基环己醇 (395) 的相似。2,6-二甲基环己醇 (398) 和 3,5-二甲基环己醇 (399) 都是重排失去 $C_4H_9$。

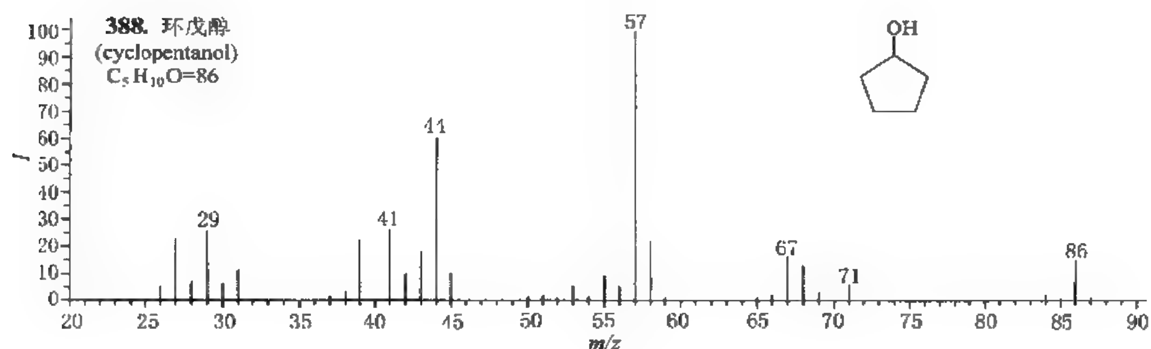
(6) 1,2-环己二醇 (400) 的主要裂解是重排失去乙醇和重排失去丙醇基，1,3-环己二醇 (401) 的裂解是失水，再进行 RDA 裂解失去乙烯，得离子 *m/z* 98，80 和 70，RDA 裂解的另一产物是乙烯醇离子 *m/z* 44。离子 *m/z* 54 可能是离子 *m/z* 98 失去乙烯醇的产物 $CH_2=CH—CH=CH_2^{\dagger +}$。1,4-环己醇 (402) 也是失水，而分子离子的对半裂解可得离子 *m/z* 58。

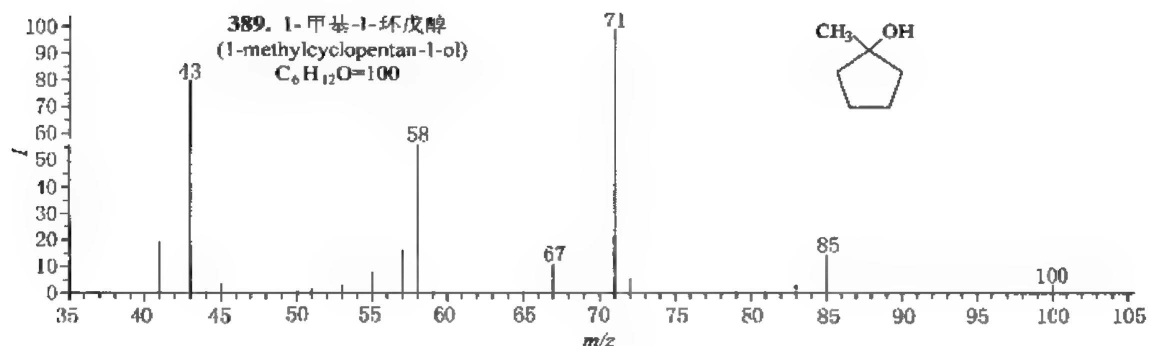
(7) 3个环己三醇类 (403～405) 都有失水离子 *m/z* 114，也有再失去乙烯醇的离子 *m/z* 70。但 1,2,4-环己三醇的乙烯醇离子较强，1,3,5-环己三醇的重排失去 $C_3H_7O$ 产生的离子 *m/z* 73是基峰，因而易于相互区别。

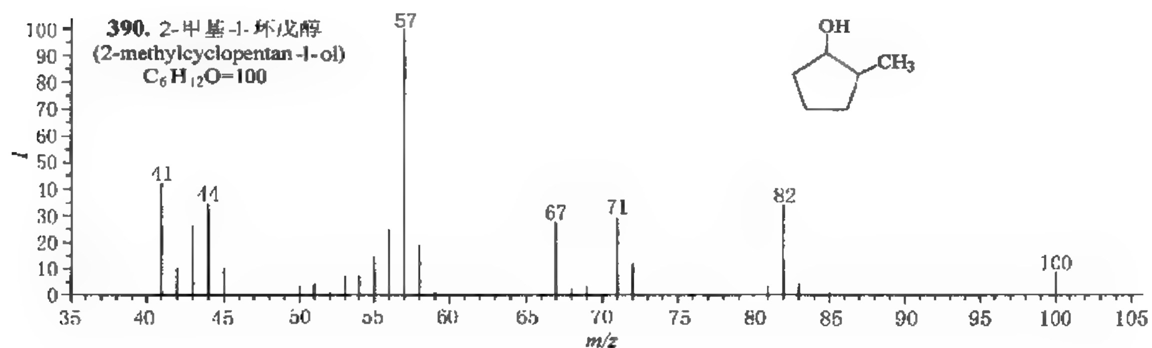
(8) 1,2,3,4-环己四醇 (406) 的裂解是连续失去两分子水得离子 *m/z* 130 和 112，离子 *m/z* 130进行 RDA 裂解失去乙烯醇得基峰 *m/z* 86，离子 *m/z* 73 可能是分子离子重排失去 $C_3H_7O_2$的产物。1,2,4,5-环己四醇 (407) 也有离子 *m/z* 130，86 和 73，但离子*m/z* 57是基峰，可能来自离子 *m/z* 130 失去 $C_3H_7O_2$。

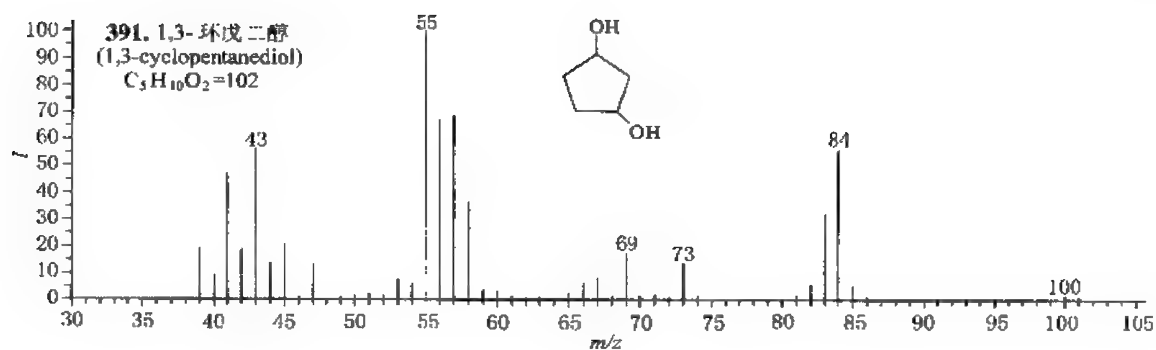
(9) 肌醇 (408) 的基峰是 *m/z* 73，为分子离子失去 1 个分子水、得到的离子 *m/z* 162 再进行对半裂解生成的 $C_3H_5O_2^+$ 离子。离子 *m/z* 144 是分子离子失去 2 个分子水的产物，而失去 1 个分子水得到的离子 *m/z* 162 再进行 RDA 裂解，则得互补离子 *m/z* 102 ($C_4H_6O_3$) 和 60 ($C_2H_4O_2$)。1-甲基肌醇 (409) 的基峰 *m/z* 73 和次强峰 *m/z* 87 来源同肌醇。

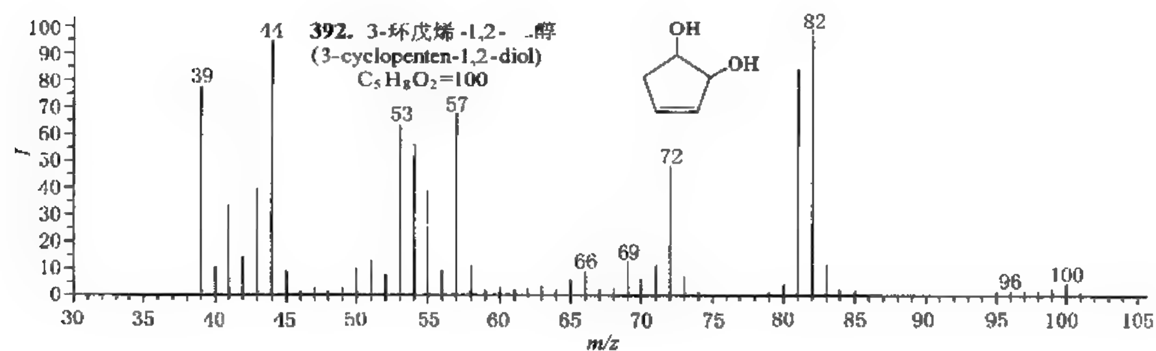

387. 环丁醇
(cyclobutanol)
$C_4H_8O$=72
OH
m/z
I

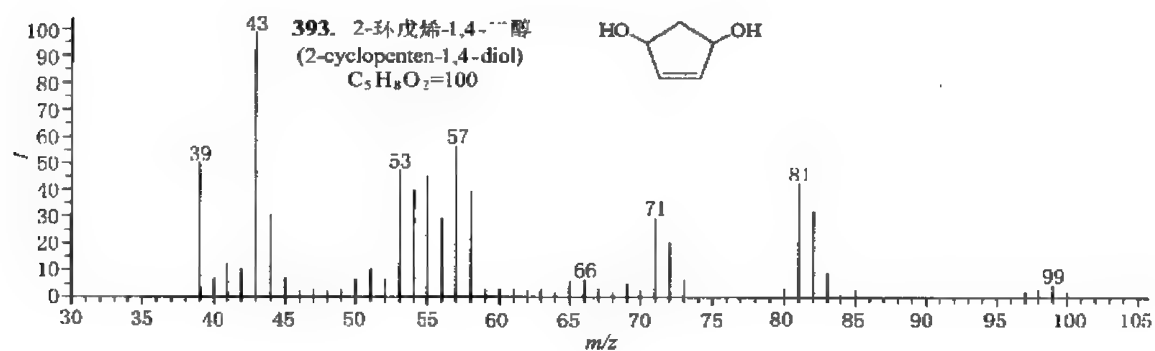

388. 环戊醇
(cyclopentanol)
$C_5H_{10}O$=86
OH
m/z
I

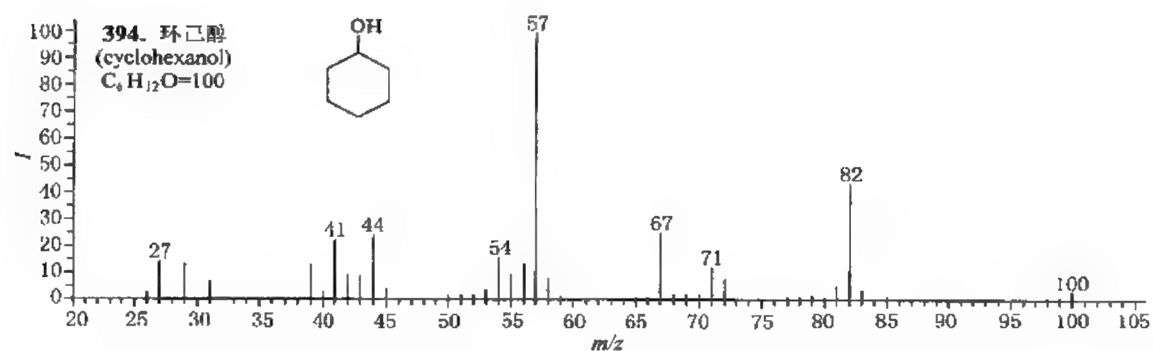

389. 1-甲基-1-环戊醇
(1-methylcyclopentan-1-ol)
$C_6H_{12}O$=100
$CH_3$ OH
m/z
I

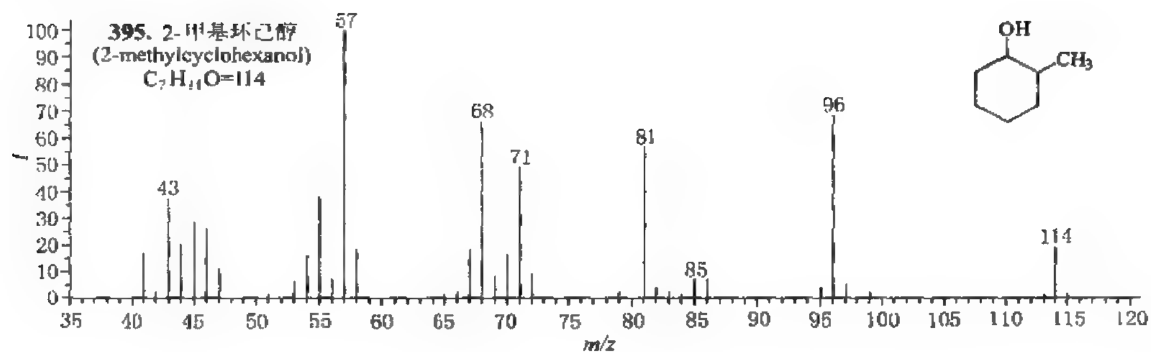

390. 2-甲基-1-环戊醇
(2-methylcyclopentan-1-ol)
$C_6H_{12}O$=100
OH
$CH_3$
m/z
I

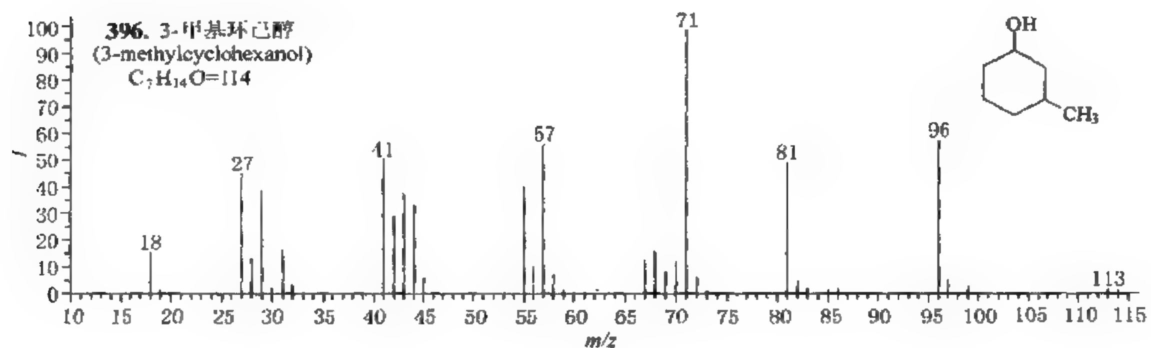

391. 1,3-环戊二醇
(1,3-cyclopentanediol)
$C_5H_{10}O_2$=102
OH
OH
55
43
84
69
73
100
I
m/z

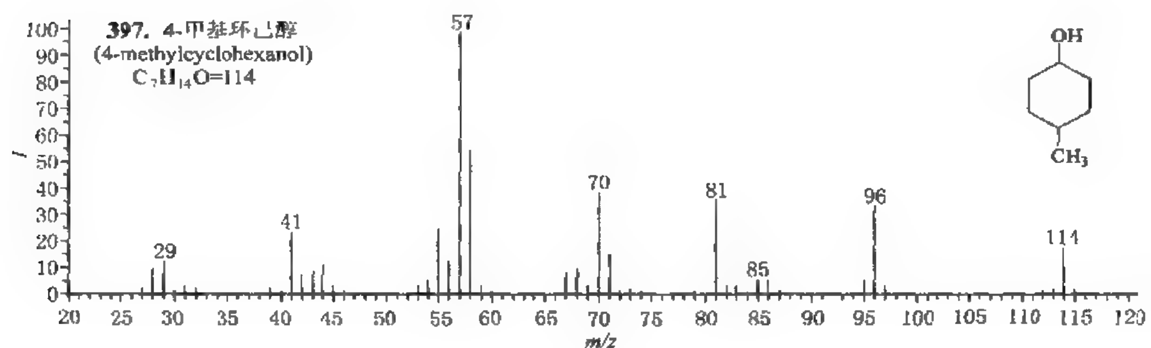

392. 3-环戊烯-1,2-二醇
(3-cyclopenten-1,2-diol)
$C_5H_8O_2$=100
OH
OH
44
39
53
57
82
72
66
69
96
100
I
m/z

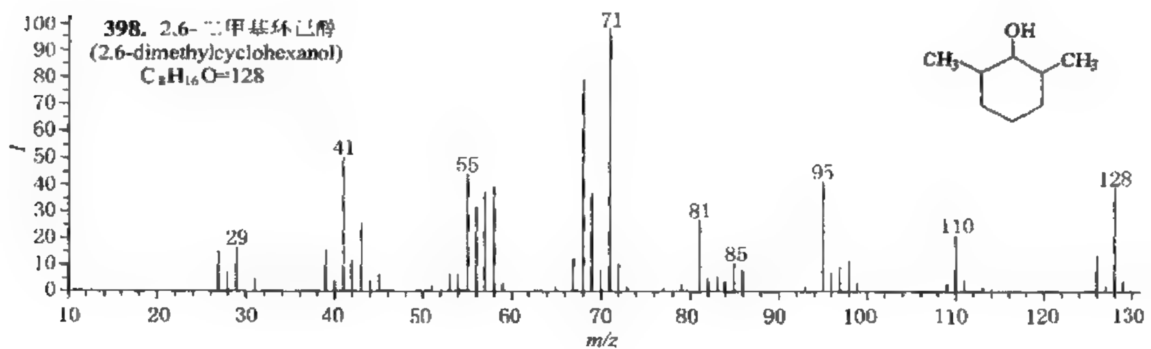

393. 2-环戊烯-1,4-二醇
(2-cyclopenten-1,4-diol)
$C_5H_8O_2$=100
HO
OH
43
39
53
57
71
81
66
99
I
m/z

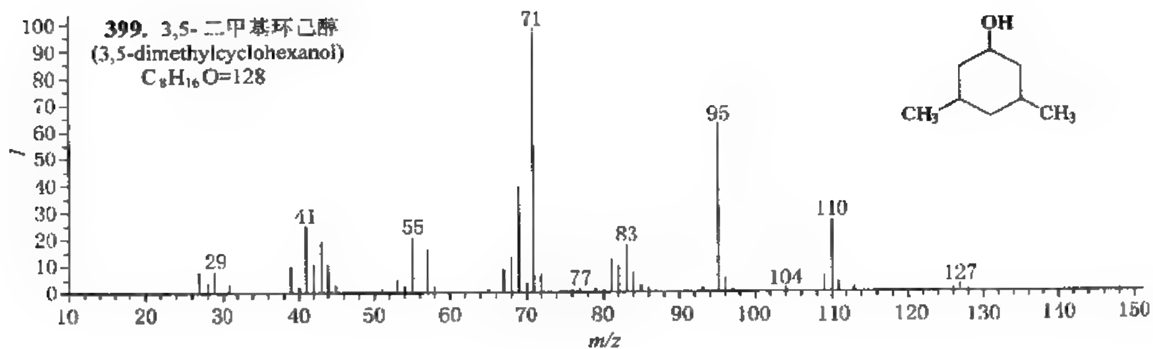

394. 环己醇
(cyclohexanol)
$C_6H_{12}O$=100
OH
57
82
27
41
44
54
67
71
100
I
m/z

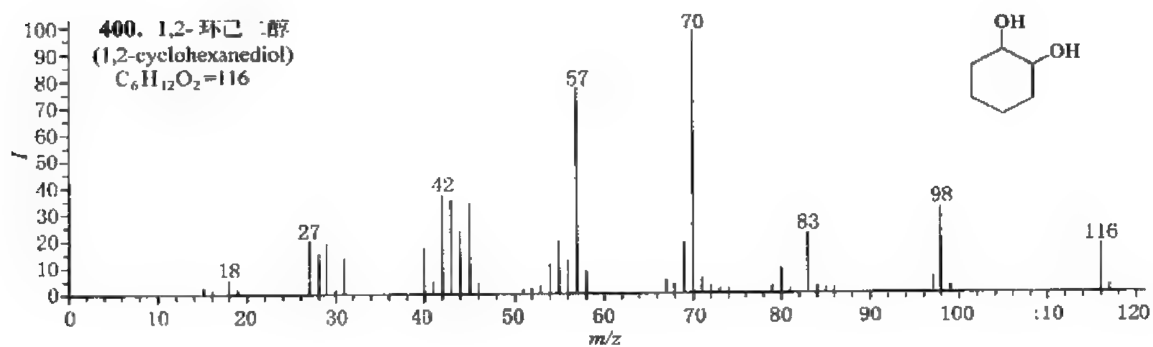

395. 2-甲基环己醇
(2-methylcyclohexanol)
C7H14O=114
OH
CH3
57
68
71
81
96
43
85
114
I
m/z
100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0
35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 105 110 115 120

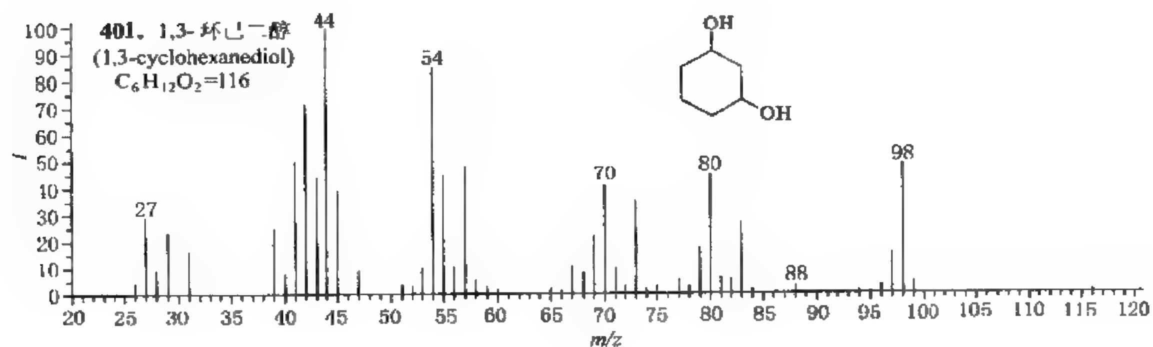

396. 3-甲基环己醇
(3-methylcyclohexanol)
C7H14O=114
OH
CH3
71
57
41
27
81
96
18
113
I
m/z
100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0
10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 105 110 115

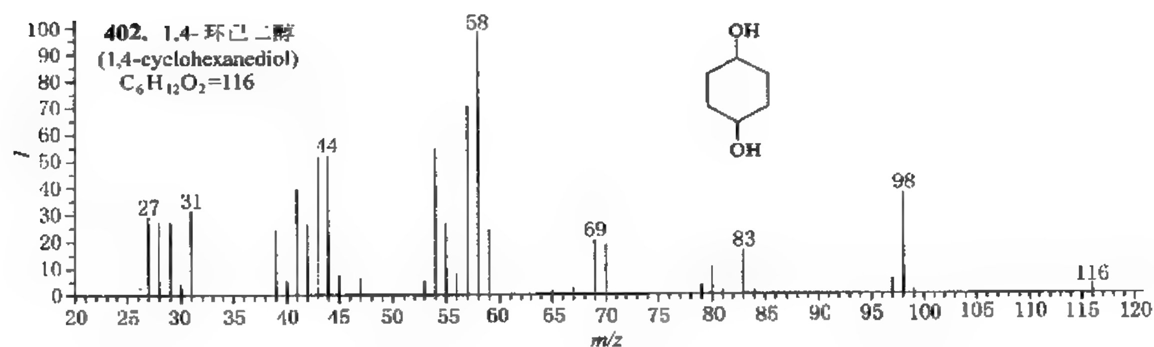

397. 4-甲基环己醇
(4-methylcyclohexanol)
C7H14O=114
OH
CH3
57
70
81
96
41
29
85
114
I
m/z
100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0
20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 105 110 115 120

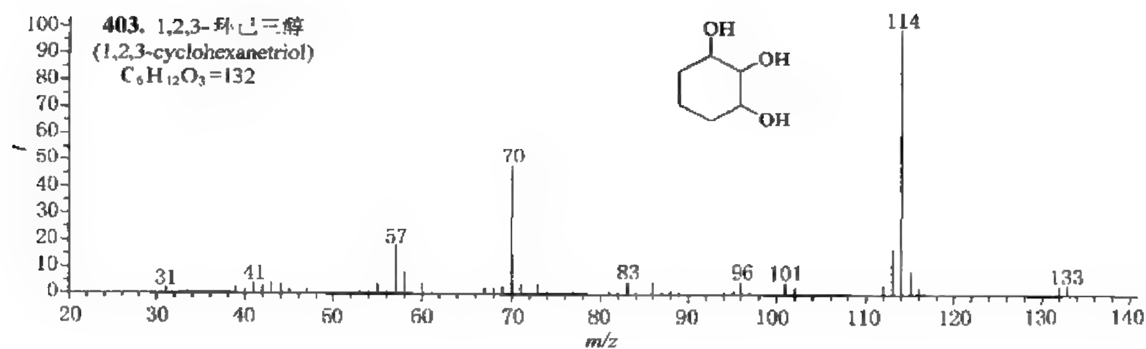

398. 2,6-二甲基环己醇
(2,6-dimethylcyclohexanol)
C8H16O=128
OH
CH3
CH3
71
41
55
95
128
29
81
85
110
I
m/z
100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0
10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120 130

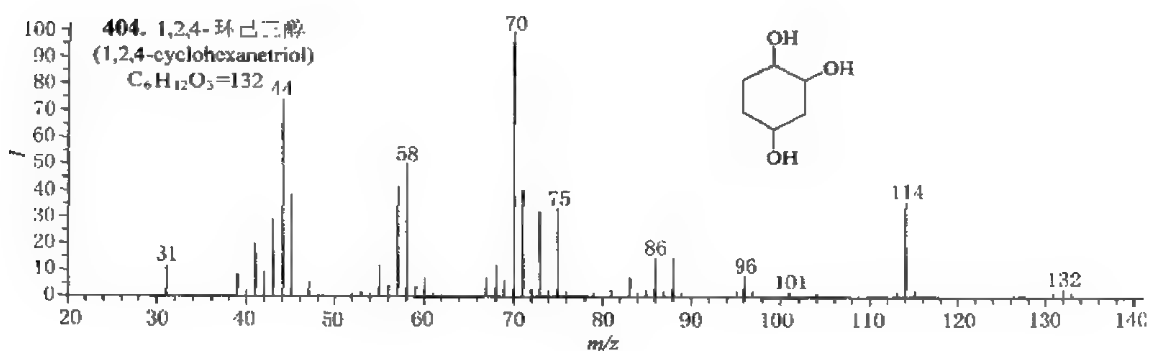

399. 3,5-二甲基环己醇
(3,5-dimethylcyclohexanol)
C8H16O=128
OH
CH3
CH3
71
95
110
41
55
83
29
77
104
127
I
m/z

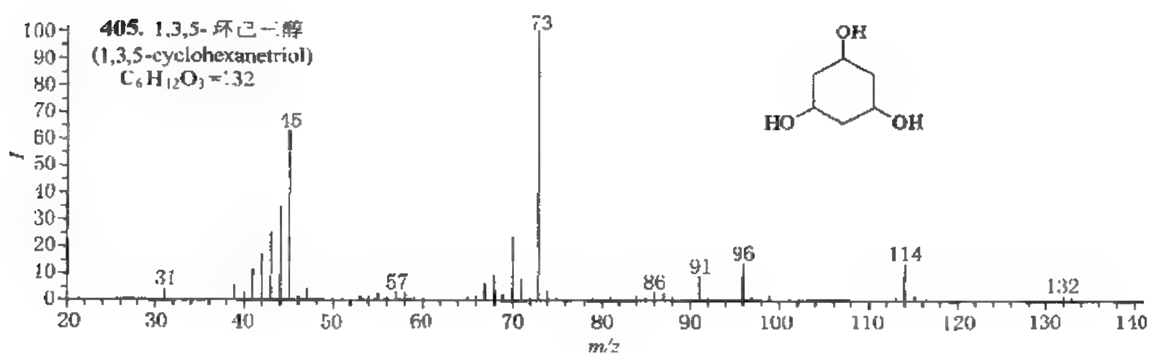

400. 1,2-环己二醇
(1,2-cyclohexanediol)
C6H12O2=116
OH
OH
70
57
42
98
83
27
116
18
I
m/z

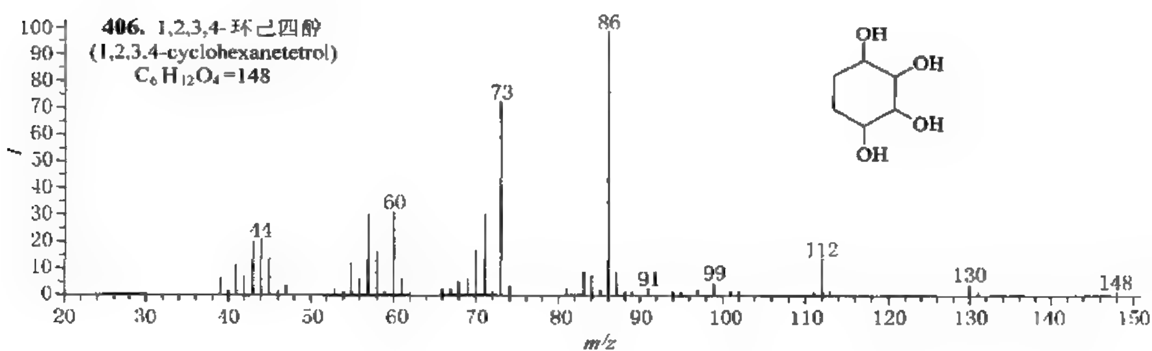

401. 1,3-环己二醇
(1,3-cyclohexanediol)
C6H12O2=116
OH
OH
44
54
98
80
70
27
88
I
m/z

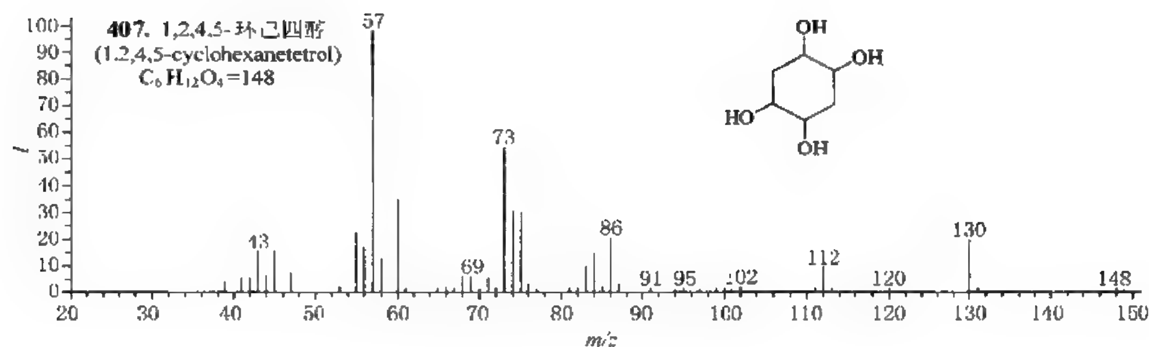

402. 1,4-环己二醇
(1,4-cyclohexanediol)
C6H12O2=116
OH
OH
58
44
98
27
31
69
83
116
I
m/z

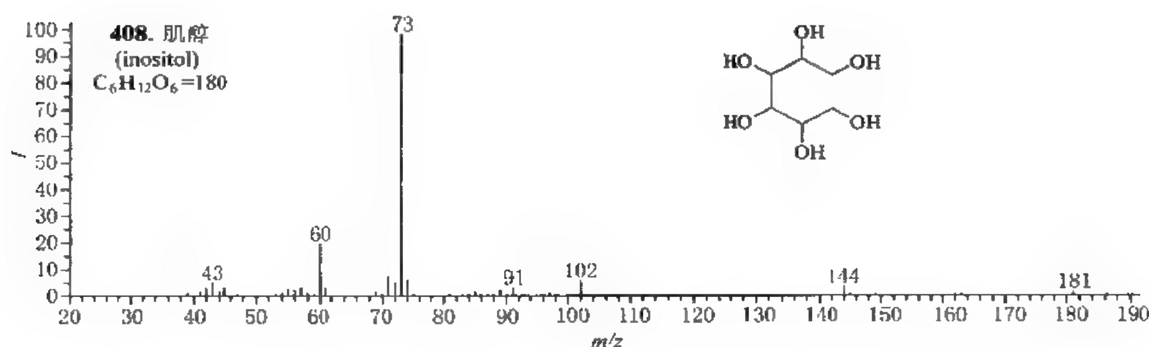

403. 1,2,3-环己三醇
(1,2,3-cyclohexanetriol)
$C_6H_{12}O_3$=132
OH
OH
OH
114
70
57
31
41
83
96
101
133
I
m/z

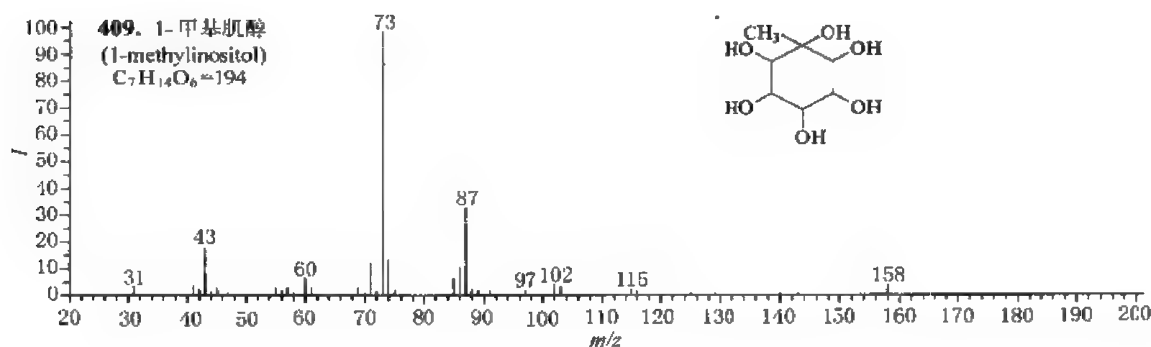

404. 1,2,4-环己三醇
(1,2,4-cyclohexanetriol)
$C_6H_{12}O_3$=132
OH
OH
OH
70
44
58
75
31
86
96
101
114
132
I
m/z


405. 1,3,5-环己三醇
(1,3,5-cyclohexanetriol)
$C_6H_{12}O_3$=132
OH
HO
OH
73
45
31
57
86
91
96
114
132
I
m/z


406. 1,2,3,4-环己四醇
(1,2,3,4-cyclohexanetetrol)
$C_6H_{12}O_4$=148
OH
OH
OH
OH
86
73
60
44
91
99
112
130
148
I
m/z




## 七、苄 醇 类

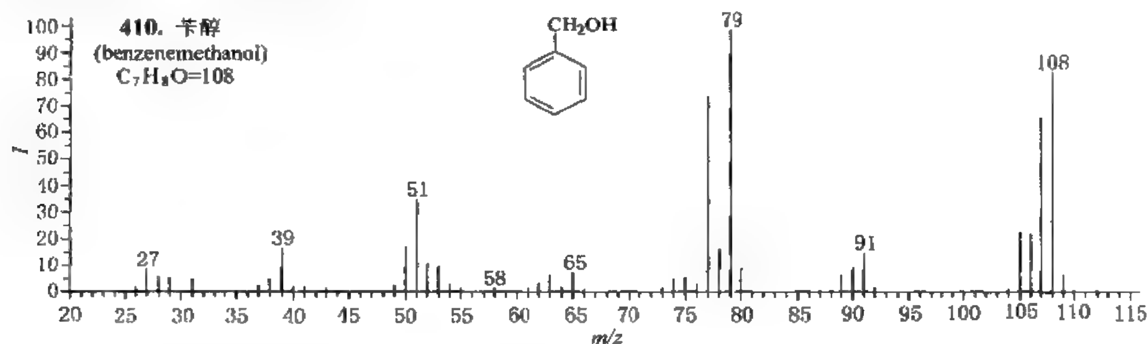
(1) 苄醇 (410) 的主要裂解是失氢、再失一氧化碳和再失 2 个氢，分别得离子*m/z* 107、79 和 77。

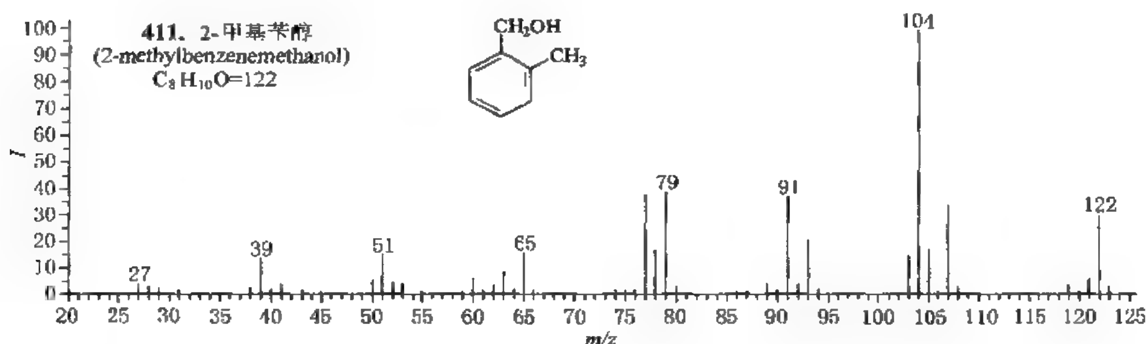
(2) 邻甲基苄醇 (411) 主要是失水，次要裂解是失甲基、再失一氧化碳和再失 2 个氢，也有失氢再失一氧化碳和 2 个氢的裂解。对甲基苄醇 (412) 的失水离子很小，其他裂解相似于邻甲基苄醇的，但其失羟基的离子较强，2 个甲基苄醇容易区别。3,5-二甲基苄醇 (413) 的裂解也是 M−H−CO 和 M−H−CO−2H 以及 $M-CH_3-CO$ 和 $M-CH_3-CO-2H$，1-苯基乙醇 (414) 只有 $M-CH_3-CO$ 和 $M-CH_3-CO-2H$。

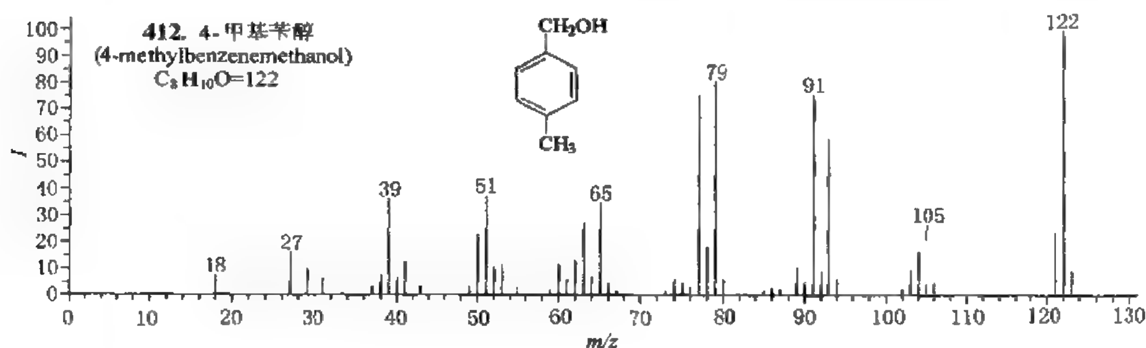
(3) 邻羟基苄醇 (415) 主要是失水、再失一氧化碳和 1 个氢，失羟基较强。间羟基苄醇 (416) 的主要裂解是 M−H，M−H−CO 和 $M-H-CO-H_2O$，对羟基苄醇 (417) 既有邻羟

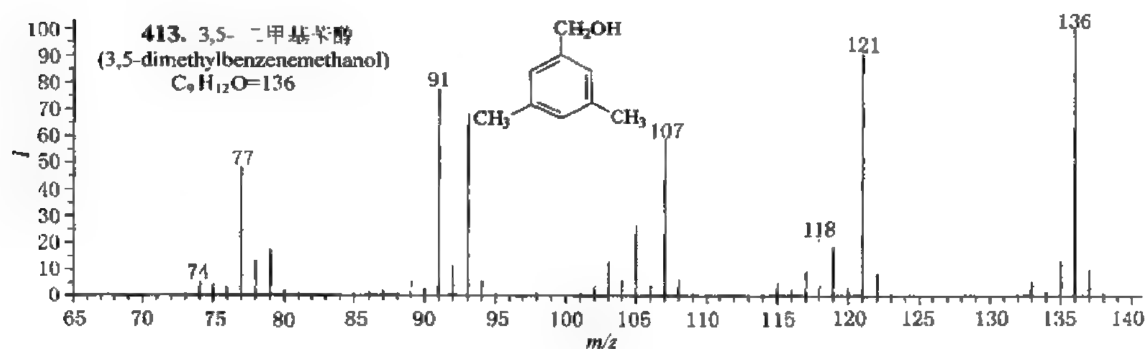
基苄醇的裂解方式，也有间羟基苄醇的裂解方式。

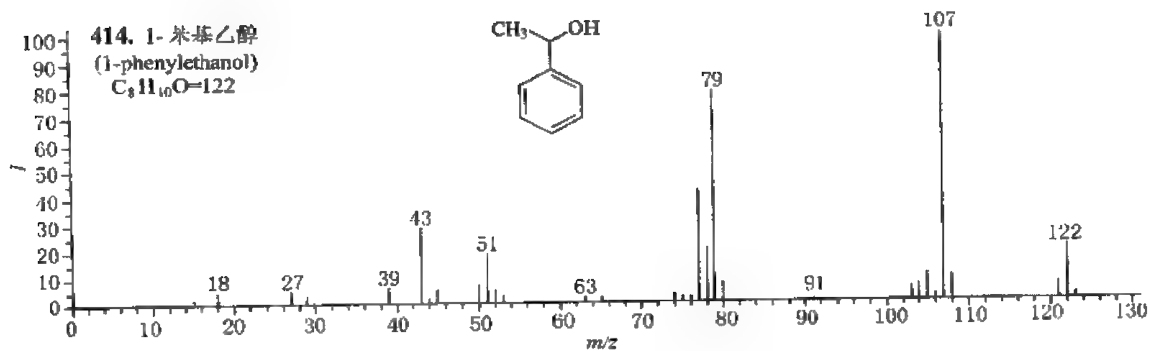
(4) 1,2-二苯基乙二醇（418）的主要裂解是苄基裂解把分子离子一分为二，得离子 $m/z$ 107，再失一氧化碳和 2 个氢，情况同苄醇的。但麦氏重排裂解也很强，转移羟基的氢原子到苯环双键上，得次强离子 $m/z$ 108。

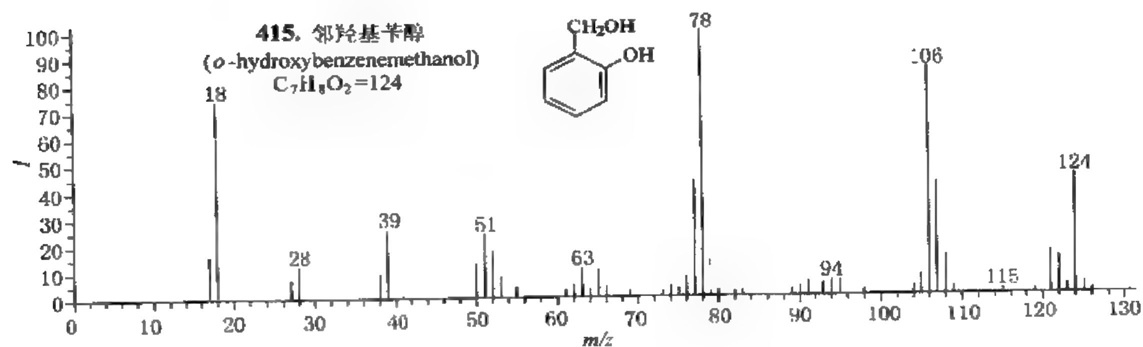


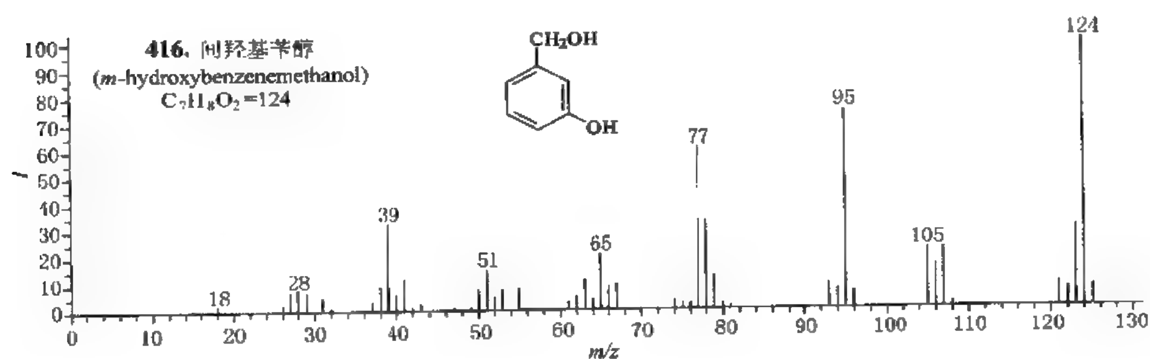



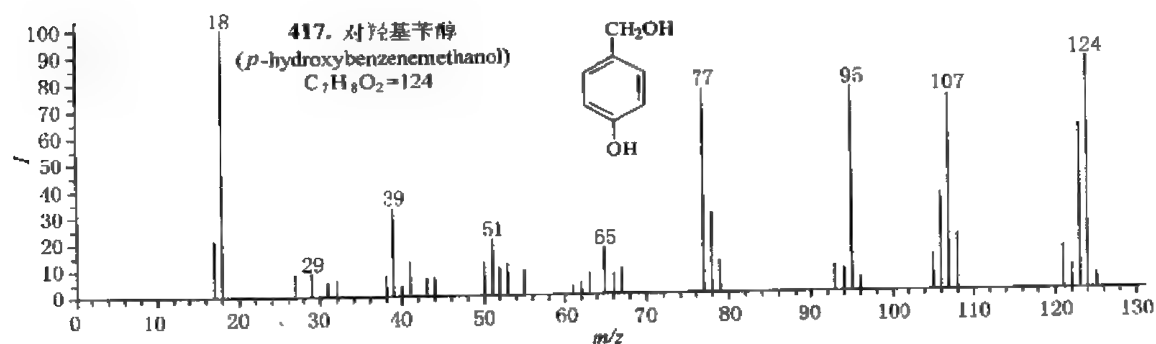



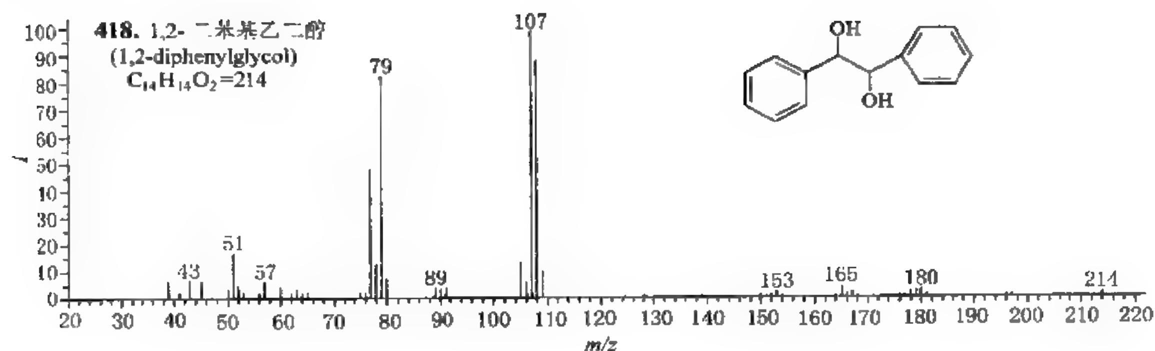




414. 1-苯基乙醇
(1-phenylethanol)
$C_8H_{10}O$=122
CH3 OH
18
27
39
43
51
63
79
91
107
122
I
m/z


415. 邻羟基苄醇
(o-hydroxybenzenemethanol)
$C_7H_8O_2$=124
CH2OH
OH
18
28
39
51
63
78
94
106
115
124
I
m/z


416. 间羟基苄醇
(m-hydroxybenzenemethanol)
$C_7H_8O_2$=124
CH2OH
OH
18
28
39
51
65
77
95
105
124
I
m/z

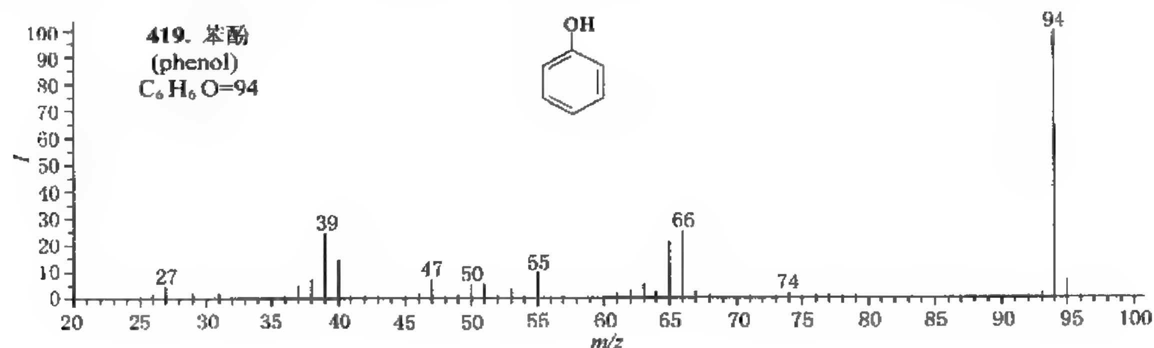

417. 对羟基苄醇
(p-hydroxybenzenemethanol)
$C_7H_8O_2$=124
CH2OH
OH
18
29
39
51
65
77
95
107
124
I
m/z




## 第二节　酚　　类

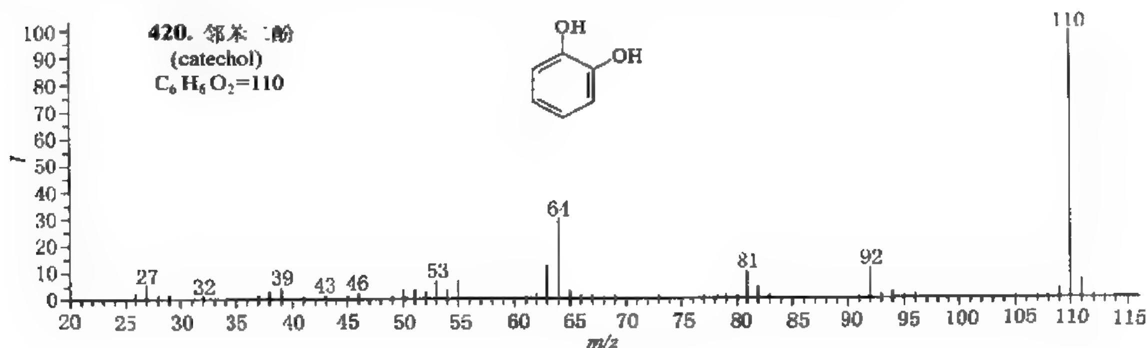
### 一、一　元　酚

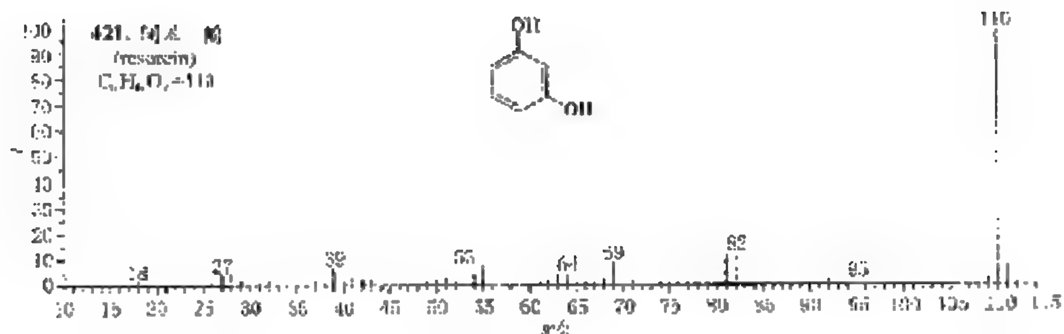
苯酚（419）的分子离子（*m/z* 94）是基峰，主要裂解是失去一氧化碳和再失1个氢，分别得离子 *m/z* 66 和 65，二者各再失乙炔，又得离子 *m/z* 40 和 39，双电荷离子*m/z* 47也明显可见。

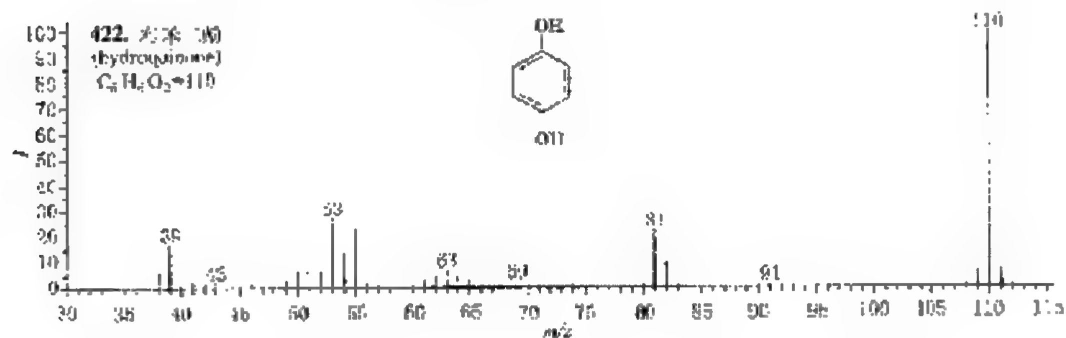



### 二、二　元　酚

邻苯二酚（420）的主要裂解是失水和再失一氧化碳，间苯二酚（421）和对苯二酚（422）的主要裂解是失一氧化碳和再失氢，所得离子还能失去一氧化碳。

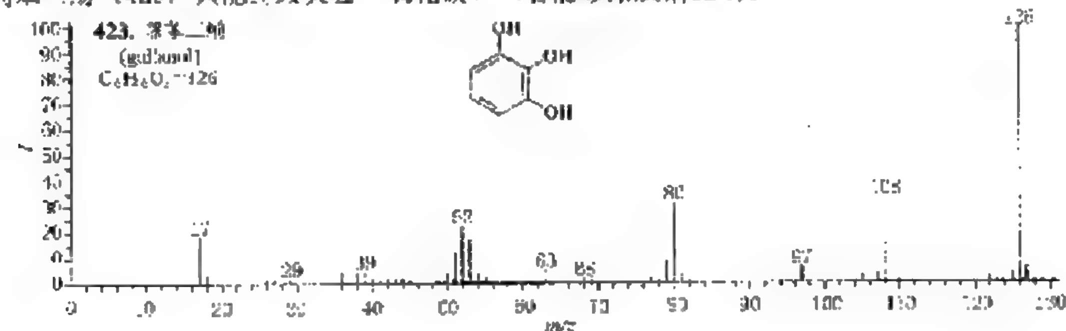


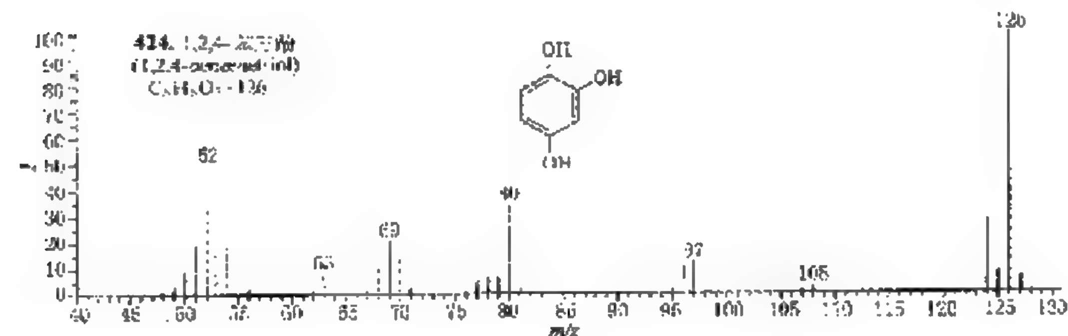


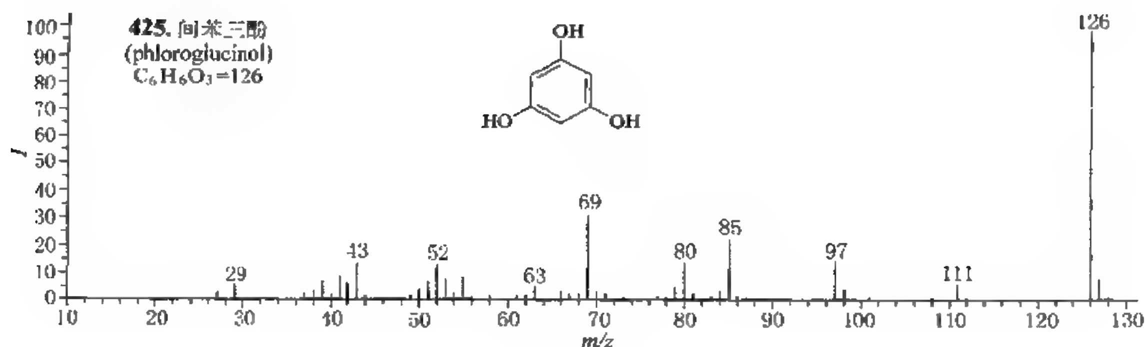




## 三、三元酚

邻苯三酚（423）首先是失水得离子 $m/z$ 108，然后是连续失去2个一氧化碳分子。1，2，4-苯三酚（424）也能失水，并再连续失去2个一氧化碳分子，但有 M−CO 和 M−CHO 离子。间苯三酚（425）只能连续失去一氧化碳，三者能够用质谱区别。






## 四、烷 基 酚

（1）邻甲基苯酚（426）的主要碎片离子来自苄基裂解由甲基失去氢，其次是失水和 M－H－CO 以及再失 2 个氢。间甲基苯酚（427）和对甲基苯酚（428）的裂解类同邻甲基苯酚的，但 M－$H_2O$ 峰较弱，对甲基苯酚（428）的 M－H 离子是基峰，这是由于共振离子的形成。三者易用质谱区别。

（2）各种二甲基、三甲基和四甲基苯酚类(429～439)的主要裂解都是失去甲基，然后是失去一氧化碳和再失 2 个氢，同分异构体不易用质谱区别。各化合物的 M－H 离子也有一定强度。

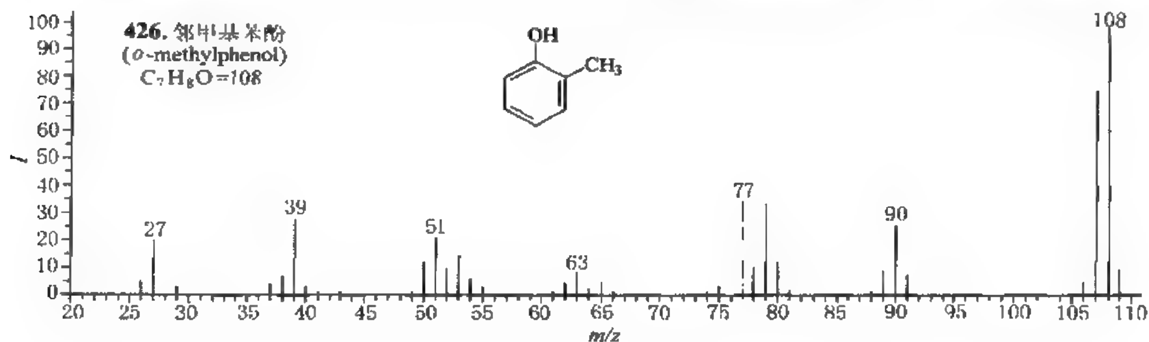
（3）3个乙基苯酚（440～442）的裂解也很相似，主要裂解都是苄基裂解失去甲基，然后再失一氧化碳和 2 个氢。与甲基苯酚类的主要区别是 M－H 离子弱得多，依此可以用质谱与二甲基苯酚类相区别。

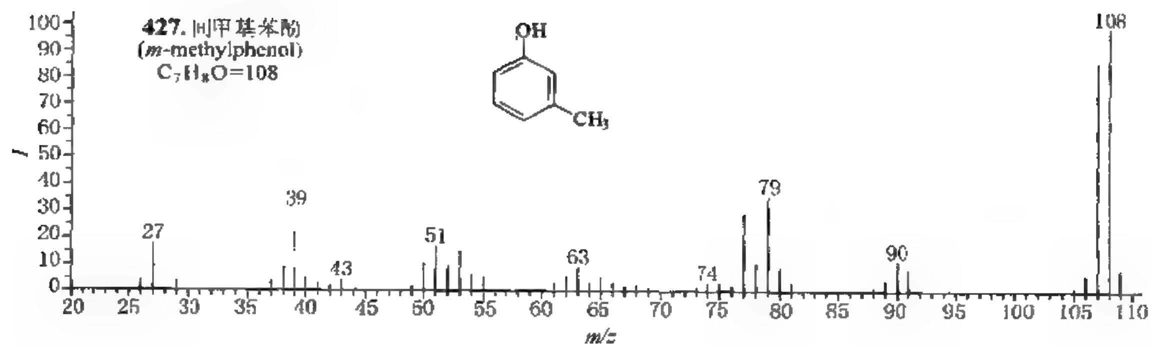
（4）正丙基苯酚（443）的主要裂解是失去乙基，而异丙基苯酚（444）的主要裂解是失去甲基，后者的分子离子较弱，依此可与三甲基苯酚类相区别。

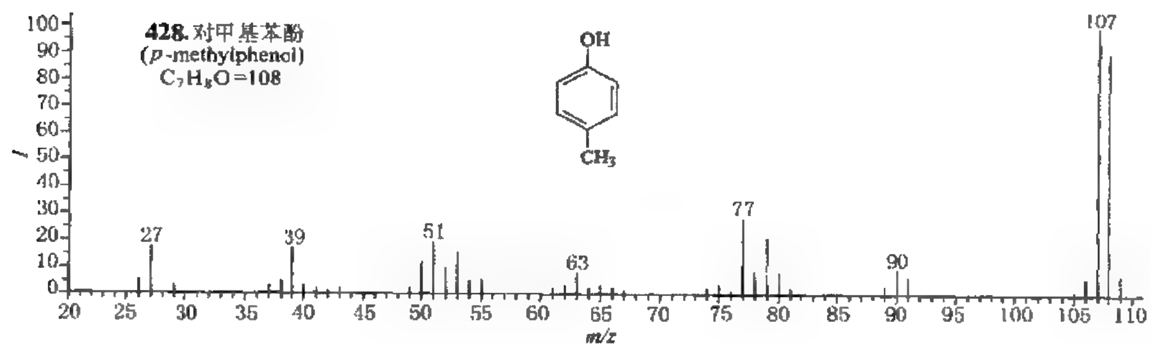
（5）3-甲基儿茶酚（445）的主要裂解是失水和再失一氧化碳，4-甲基儿茶酚（446）亦如此，两者的 M－H 离子均较强。后者还有中强峰 $m/z$ 94，可能来自 M－H 离子再失一氧化碳和失氢。离子 $m/z$ 66 是 M－H－CO－H 离子（$m/z$ 94）失去一氧化碳。4-甲基儿茶酚的如此裂解有点特殊，原因尚不清楚。

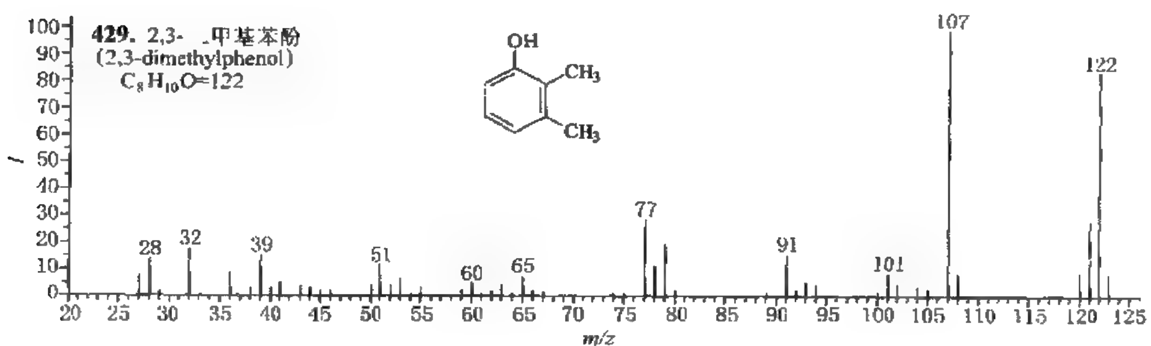
（6）2个甲基间苯二酚（447，448）用质谱易于区别，2-甲基间苯二酚的分子离子较弱，主要离子是 $m/z$ 78，它来自 M－$H_2O$ 离子 $m/z$ 106 失去一氧化碳。5-甲基间苯二酚的分子离子是基峰，而 M－$H_2O$－CO 离子很弱。另外，二者的 M－H 离子较强，这是甲基取代苯酚类的普遍特征。

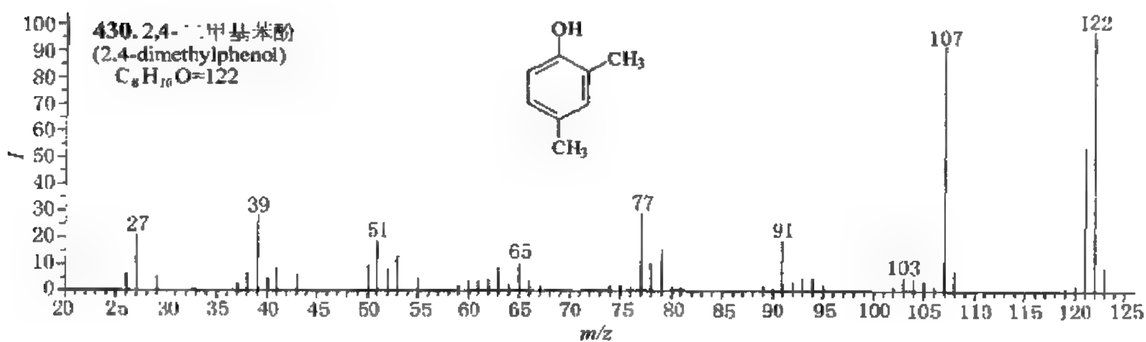
（7）二甲基间苯二酚（450）的 M－H 和 M－$CH_3$ 离子都很强，这与二甲基苯酚类相似。

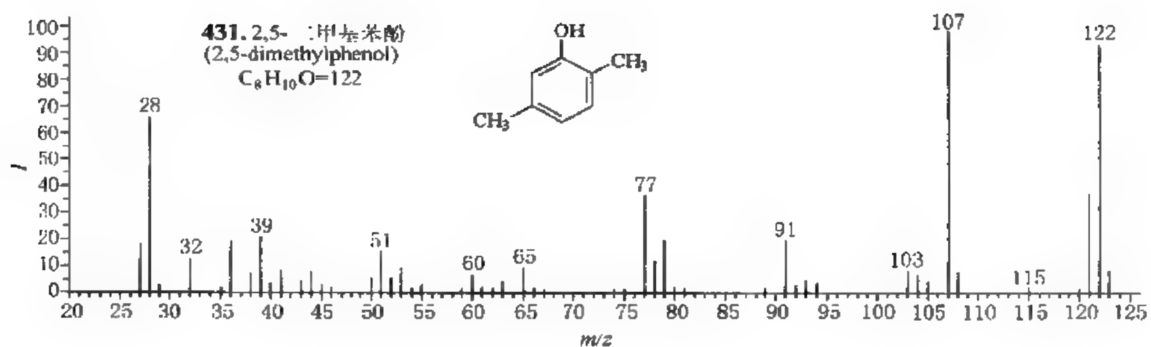


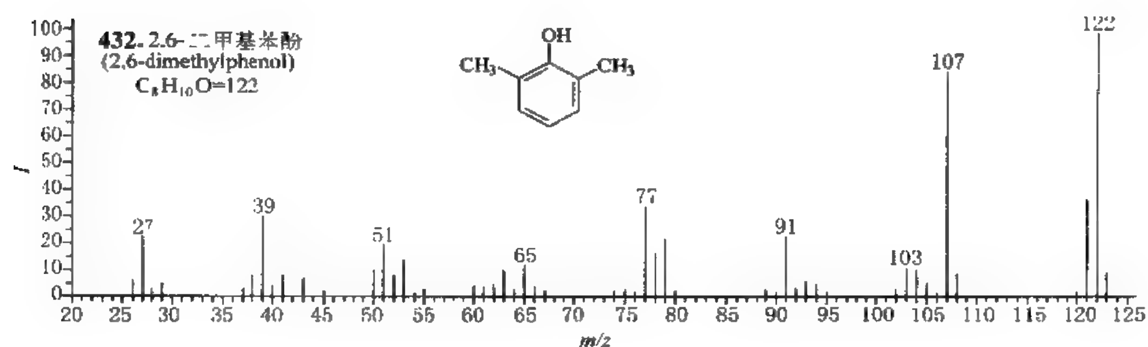

427. 间甲基苯酚
(m-methylphenol)
$C_7H_8O$=108
OH
CH3
I
m/z
108
79
39
27
51
43
63
74
90

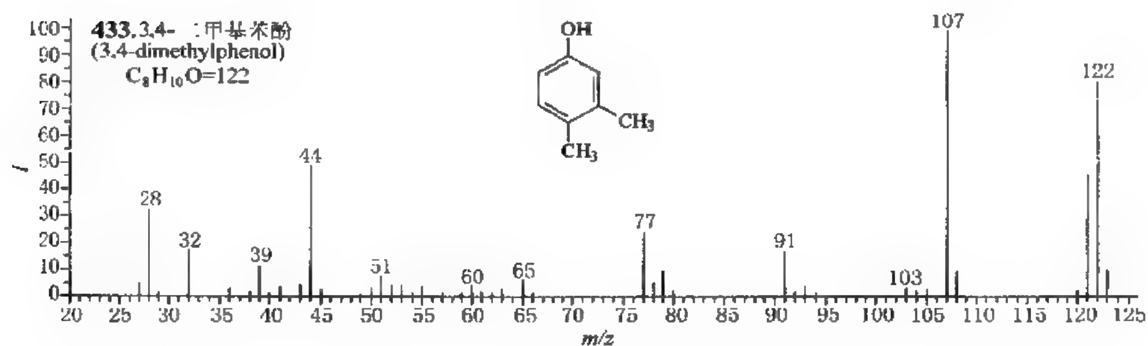

428. 对甲基苯酚
(p-methylphenol)
$C_7H_8O$=108
OH
CH3
I
m/z
107
77
27
39
51
63
90

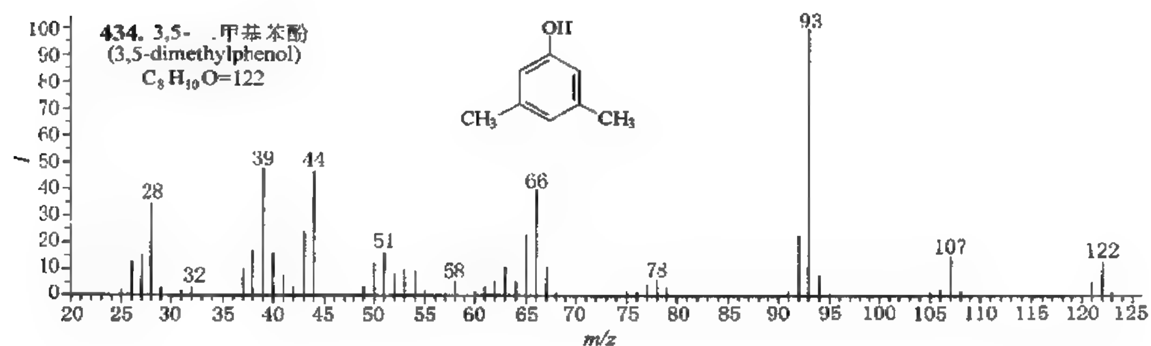

429. 2,3-二甲基苯酚
(2,3-dimethylphenol)
$C_8H_{10}O$=122
OH
CH3
CH3
I
m/z
107
122
77
28
32
39
51
60
65
91
101

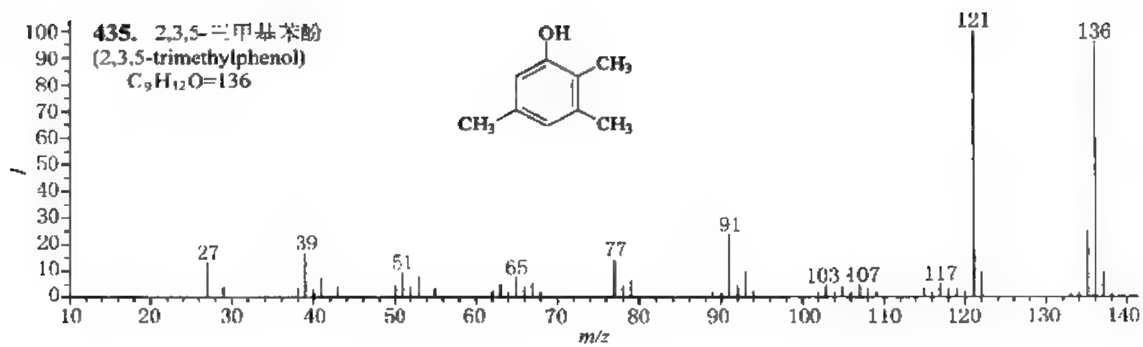

430. 2,4-二甲基苯酚
(2,4-dimethylphenol)
$C_8H_{10}O$=122
OH
CH3
CH3
I
m/z
107
122
27
39
51
65
77
91
103


431. 2,5-二甲基苯酚
(2,5-dimethylphenol)
$C_8H_{10}O=122$
OH
$CH_3$
$CH_3$
I
m/z
28
32
39
51
60
65
77
91
103
107
115
122

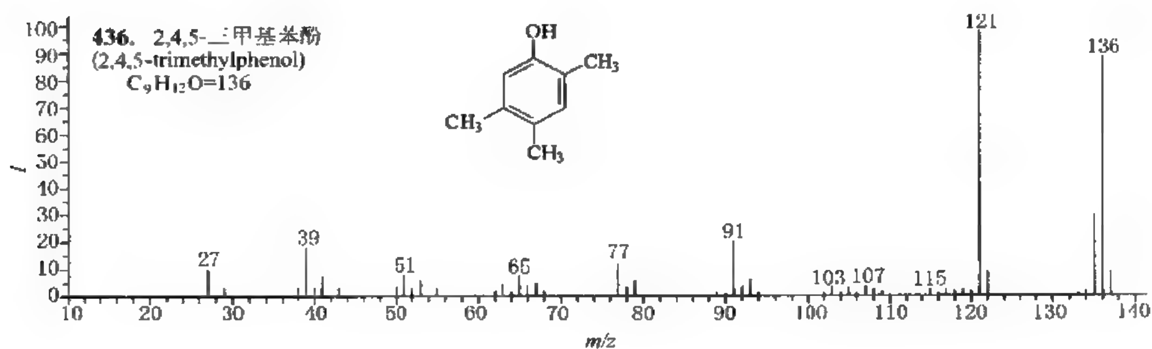

432. 2,6-二甲基苯酚
(2,6-dimethylphenol)
$C_8H_{10}O=122$
OH
$CH_3$
$CH_3$
I
m/z
27
39
51
65
77
91
103
107
122


433. 3,4-二甲基苯酚
(3,4-dimethylphenol)
$C_8H_{10}O=122$
OH
$CH_3$
$CH_3$
I
m/z
28
32
39
44
51
60
65
77
91
103
107
122

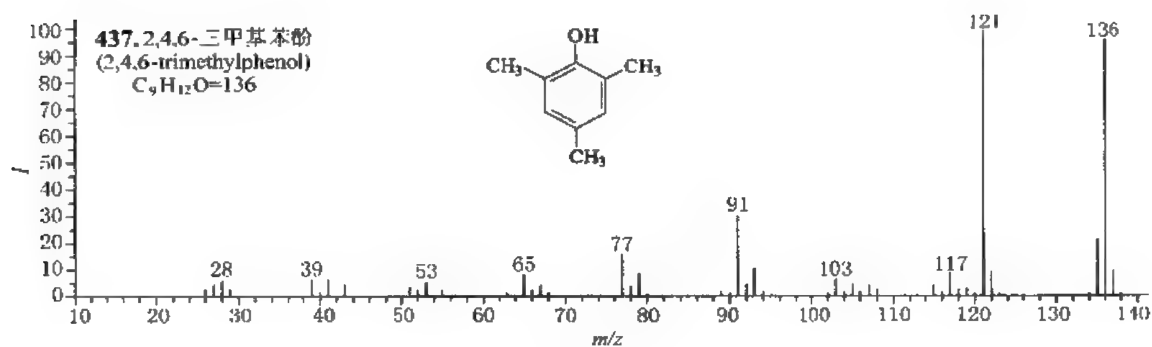

434. 3,5-二甲基苯酚
(3,5-dimethylphenol)
$C_8H_{10}O=122$
OH
$CH_3$
$CH_3$
I
m/z
28
32
39
44
51
58
66
78
93
107
122



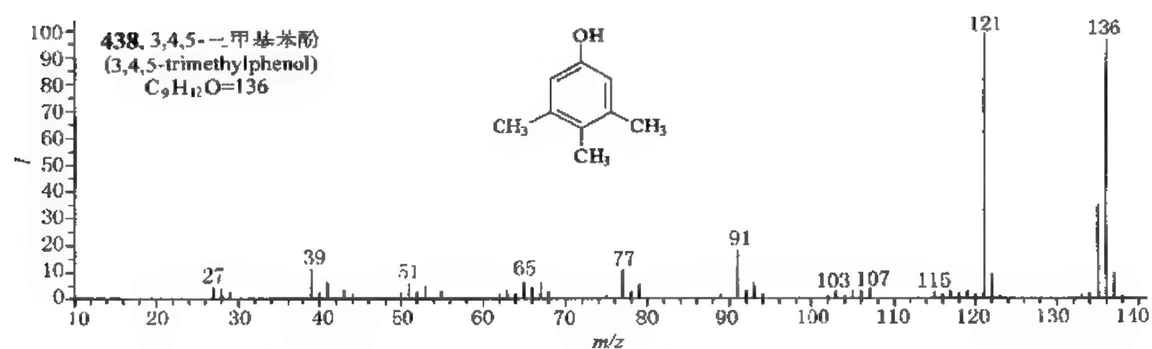
435. 2,3,5-三甲基苯酚
(2,3,5-trimethylphenol)
$C_9H_{12}O$=136
OH
$CH_3$
$CH_3$
$CH_3$
27
39
51
65
77
91
103
107
117
121
136
I
m/z

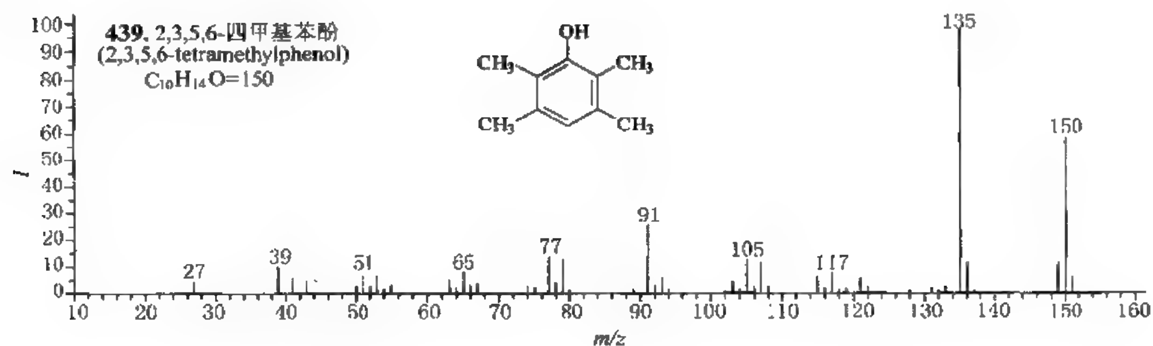
436. 2,4,5-三甲基苯酚
(2,4,5-trimethylphenol)
$C_9H_{12}O$=136
OH
$CH_3$
$CH_3$
$CH_3$
27
39
51
65
77
91
103
107
115
121
136
I
m/z

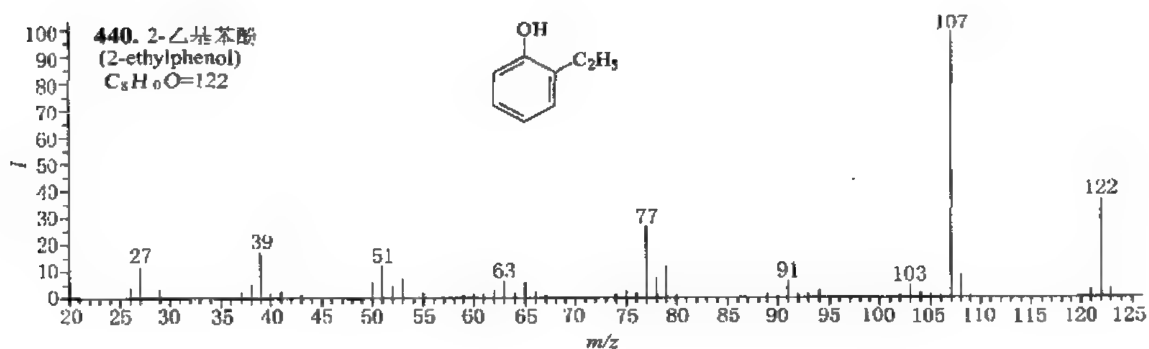
437. 2,4,6-三甲基苯酚
(2,4,6-trimethylphenol)
$C_9H_{12}O$=136
OH
$CH_3$
$CH_3$
$CH_3$
28
39
53
65
77
91
103
117
121
136
I
m/z

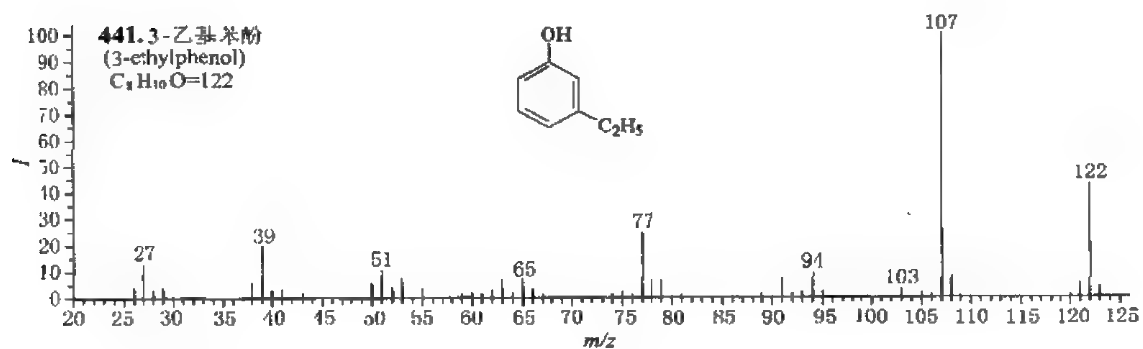
438. 3,4,5-三甲基苯酚
(3,4,5-trimethylphenol)
$C_9H_{12}O$=136
OH
$CH_3$
$CH_3$
$CH_3$
27
39
51
65
77
91
103
107
115
121
136
I
m/z



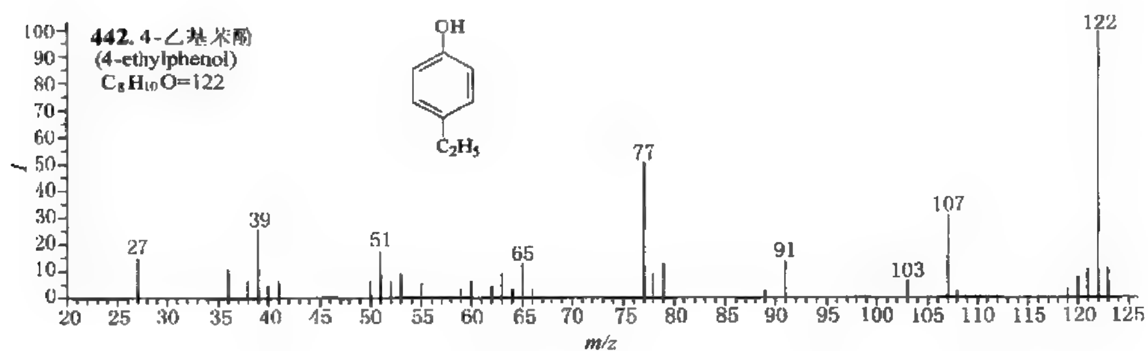
439. 2,3,5,6-四甲基苯酚
(2,3,5,6-tetramethylphenol)
C10H14O=150
OH
CH3
CH3
CH3
CH3
135
150
91
105
117
77
65
51
39
27
I
m/z

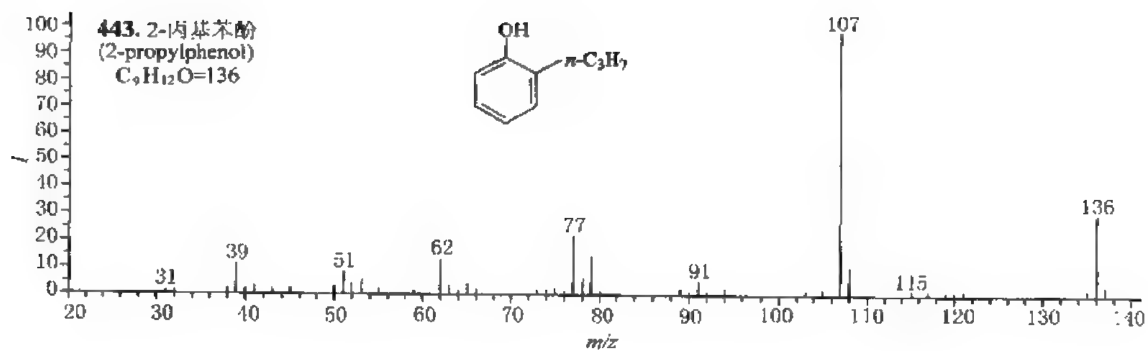
440. 2-乙基苯酚
(2-ethylphenol)
C8H10O=122
OH
C2H5
107
122
77
91
103
63
51
39
27
I
m/z

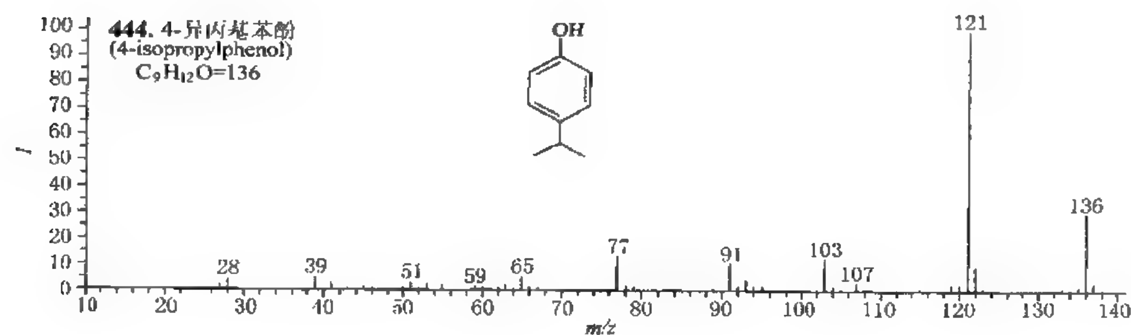



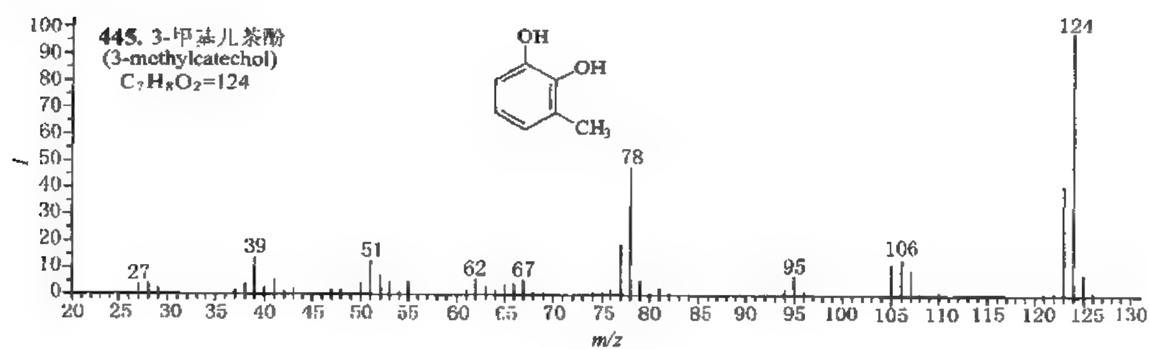
441. 3-乙基苯酚
(3-ethylphenol)
C8H10O=122
OH
C2H5
107
122
77
94
103
65
51
39
27
I
m/z

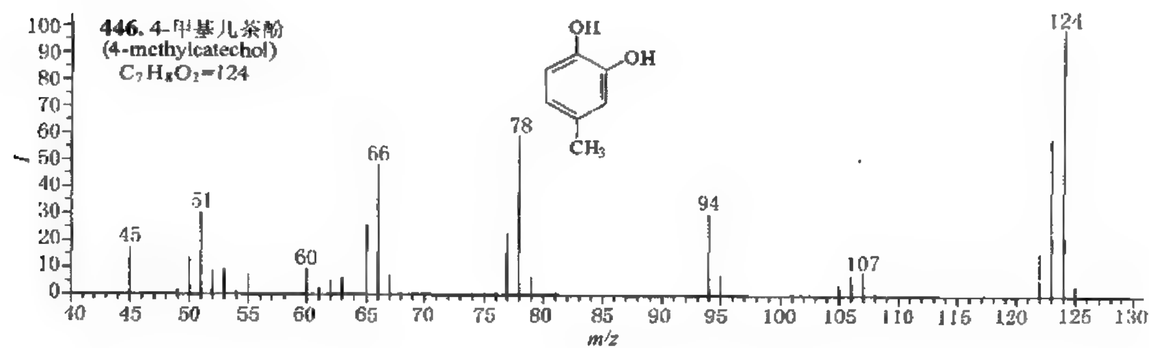



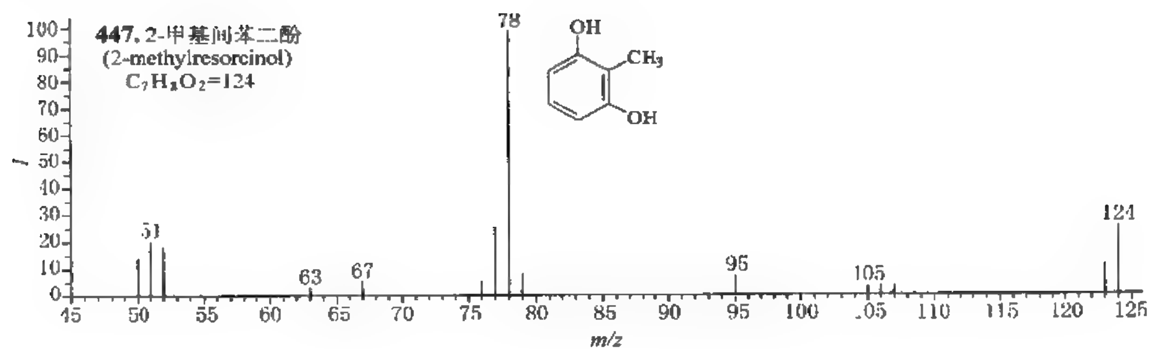
442. 4-乙基苯酚
(4-ethylphenol)
C8H10O=122
OH
C2H5
122
77
107
91
103
65
51
39
27
I
m/z

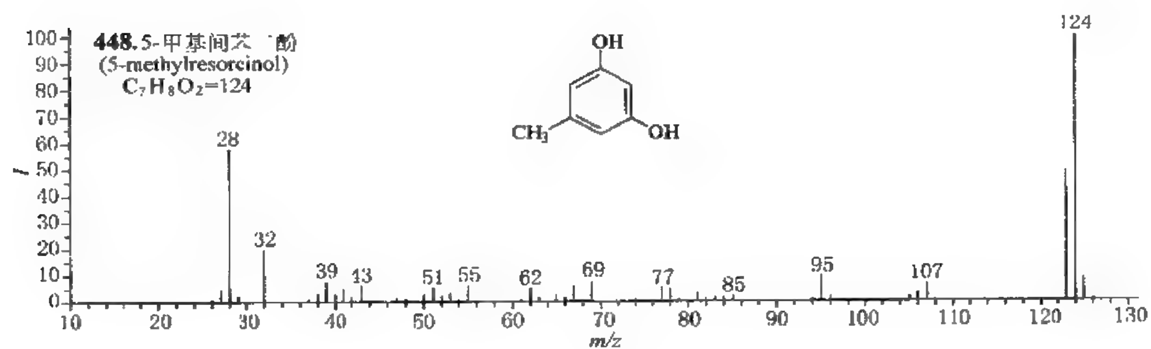

443. 2-丙基苯酚
(2-propylphenol)
C9H12O=136
OH
n-C3H7
107
136
77
62
51
39
31
91
115
I
m/z

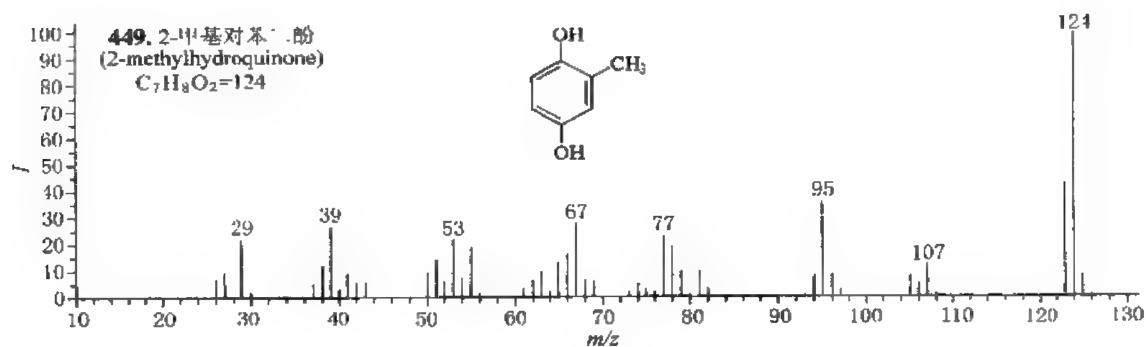

444. 4-异丙基苯酚
(4-isopropylphenol)
C9H12O=136
OH
121
136
77
91
103
107
28
39
51
59
65
I
m/z

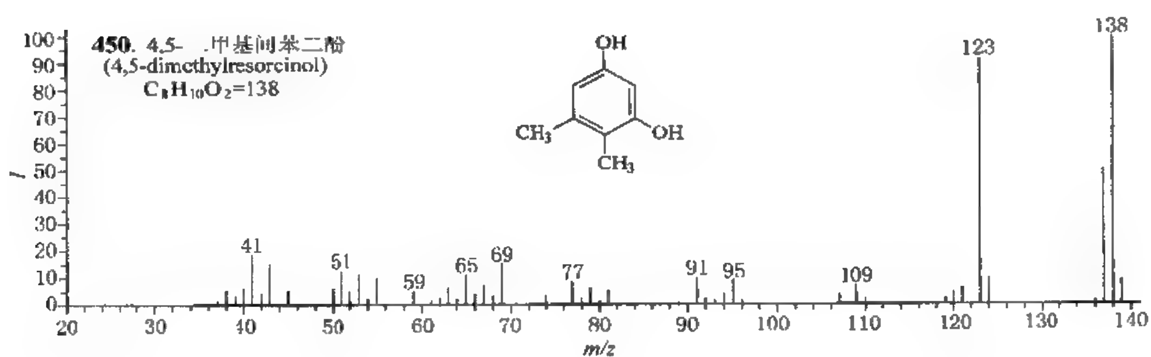

445. 3-甲基儿茶酚
(3-methylcatechol)
C7H8O2=124
OH
OH
CH3
124
78
39
51
62
67
27
95
106
I
m/z


446. 4-甲基儿茶酚
(4-methylcatechol)
C7H8O2=124
OH
OH
CH3
124
78
66
51
45
60
94
107
I
m/z


447. 2-甲基间苯二酚
(2-methylresorcinol)
$C_7H_8O_2$=124
OH
CH3
OH
78
51
63
67
95
105
124
I
m/z


448. 5-甲基间苯二酚
(5-methylresorcinol)
$C_7H_8O_2$=124
OH
CH3
OH
124
28
32
39
43
51
55
62
69
77
85
95
107
I
m/z

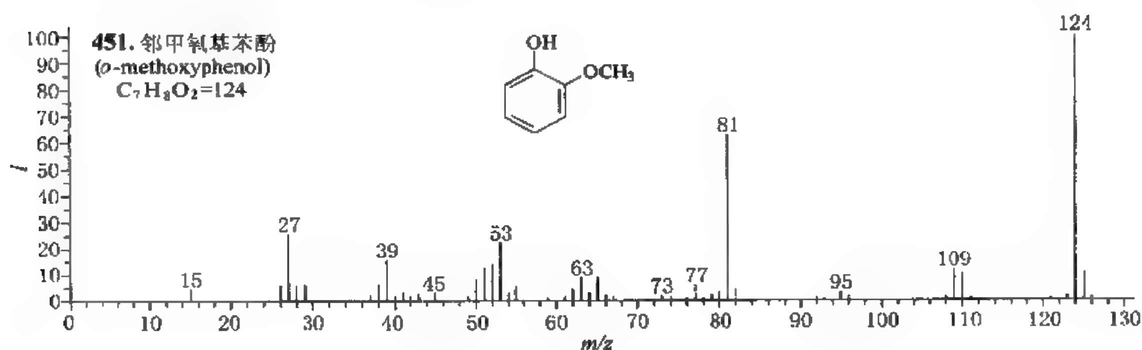

449. 2-甲基对苯二酚
(2-methylhydroquinone)
$C_7H_8O_2$=124
OH
CH3
OH
124
29
39
53
67
77
95
107
I
m/z

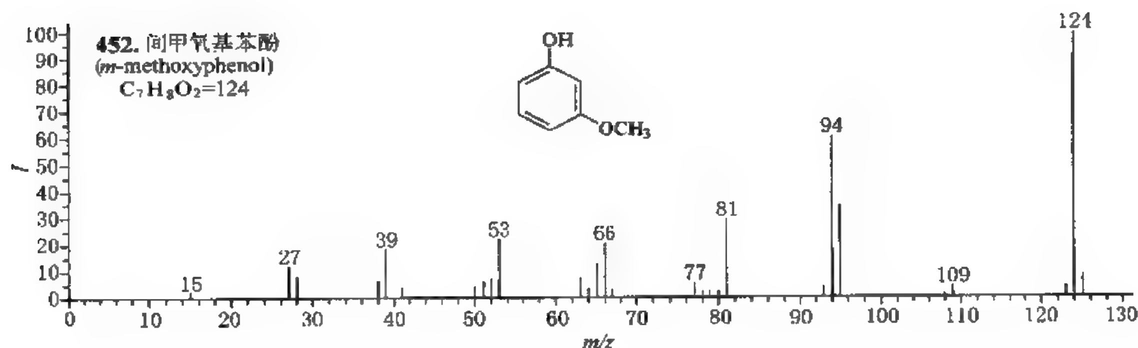

450. 4,5-二甲基间苯二酚
(4,5-dimethylresorcinol)
$C_8H_{10}O_2$=138
OH
CH3
OH
CH3
138
123
41
51
59
65
69
77
91
95
109
I
m/z

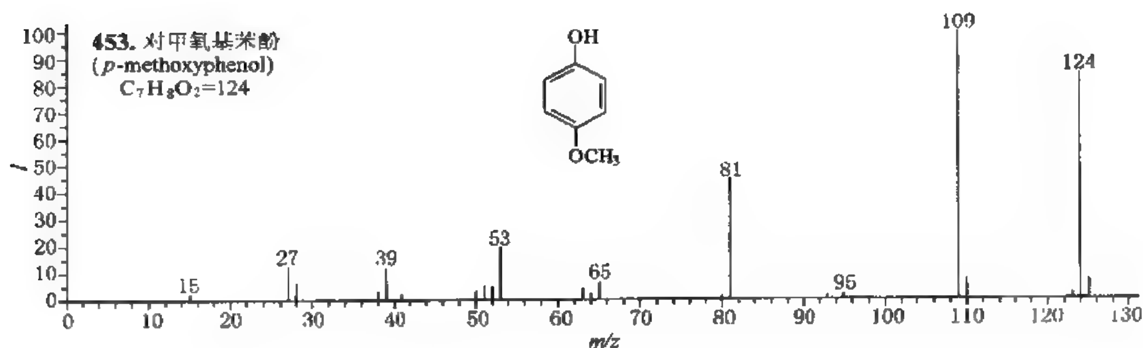
## 五、甲氧基苯酚

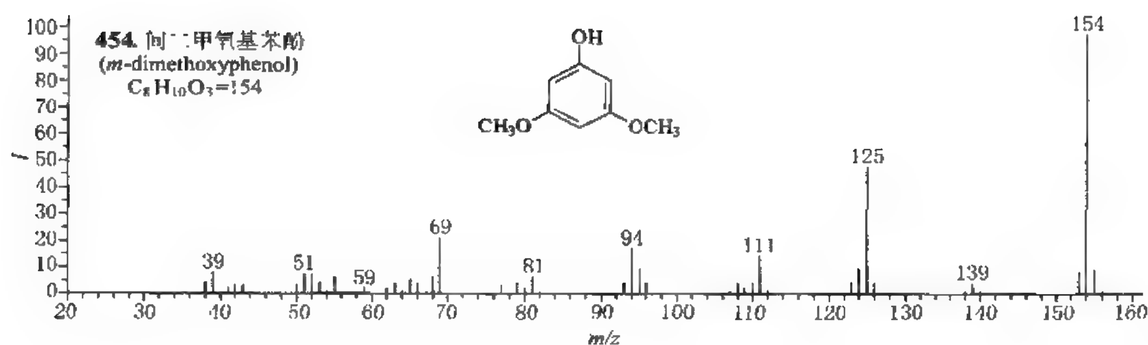
3 个甲氧基苯酚类（451～453）都能失去甲基，然后是失 2 个一氧化碳分子，分别得离子 $m/z$ 109，81 和 53，但对甲氧基苯酚的失甲基离子最强（基峰），间甲氧基苯酚另有强峰 M－CHO（$m/z$ 95）和 M－$CH_2O$（$m/z$ 94）及后者再失一氧化碳离子（$m/z$ 66），所以三者易用质谱区别。三者的 M－H 离子很弱，因而易与甲基苯二酚类区别。

间二甲氧基苯酚（454）的主要裂解是失去甲酰基，可以与二甲基苯三酚区别。






## 六、卤 代 酚 类

(1) 3个氯代苯酚类（455～457）能用质谱彼此区别：邻氯苯酚是先失氯化氢，再失一氧化碳，分别得离子 $m/z$ 92 和 64，间氯苯酚有较强的 M－CHO 离子 $m/z$ 99，而对氯苯酚有较强的 M－CO 离子 $m/z$ 100。三者的离子 $m/z$ 65 应是来自 M－Cl 离子 $m/z$ 93 再失一氧化碳的裂解。

(2) 3个溴代苯酚类（458～460）的主要裂解是失溴、再失一氧化碳和乙炔，间溴取代者这种裂解最强，但彼此区别较难。

(3) 3个碘代苯酚类（461～463）的主要裂解是失碘、再失一氧化碳和乙炔，且间碘取代者这种裂解最强。另外，对碘取代者的分子离子较弱，所以三者能够区别。

(4) 6个二氯代苯酚类（464～469）的主要裂解都是 M－HCl－CO－Cl，2 位有氯者似更明显些。

(5) 2个二溴苯酚（470，471）的裂解类似于二氯代物，最后离子都是 $m/z$ 63。

(6) 三氯代苯酚类（472～477）的典型裂解途径是 M－HCl－CO－Cl－Cl，分别得离子 $m/z$ 160，132，97 和 62，彼此不易区别。三溴代苯酚（478）的裂解途径与三氯代物的相同，即 M－HBr－CO－Br－Br。

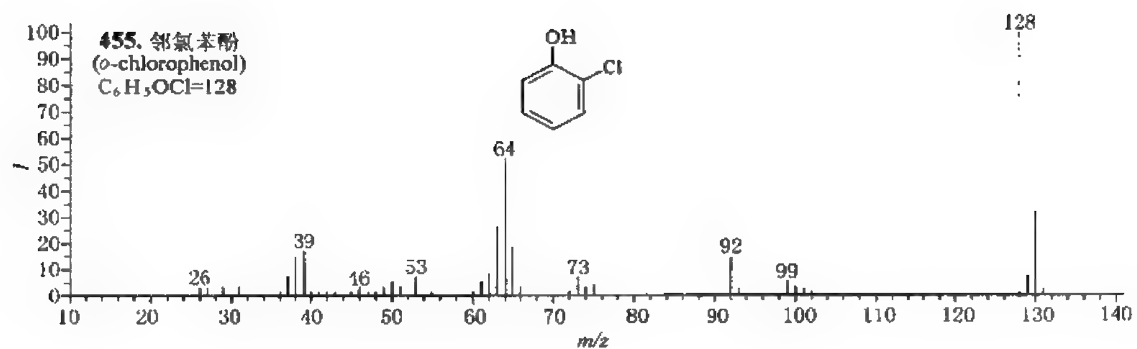
(7) 四氯代苯酚类（479～481）的裂解途径都是 M－HCl－CO－Cl－Cl－Cl。

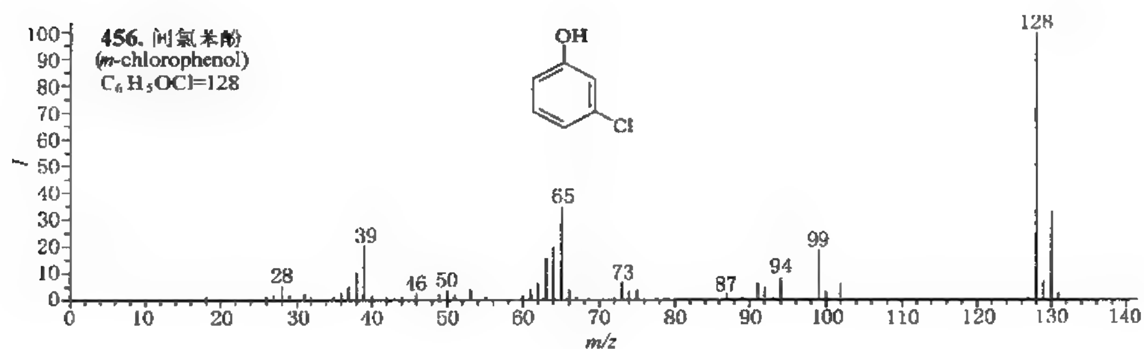
(8) 五氟苯酚（482）有 M－F 和 M－CHO－F－F 两条裂解途径。五氯苯酚（483）的裂解与前述相同，但要再多失一氯原子，即 M－HCl－CO－Cl－Cl－Cl－Cl。

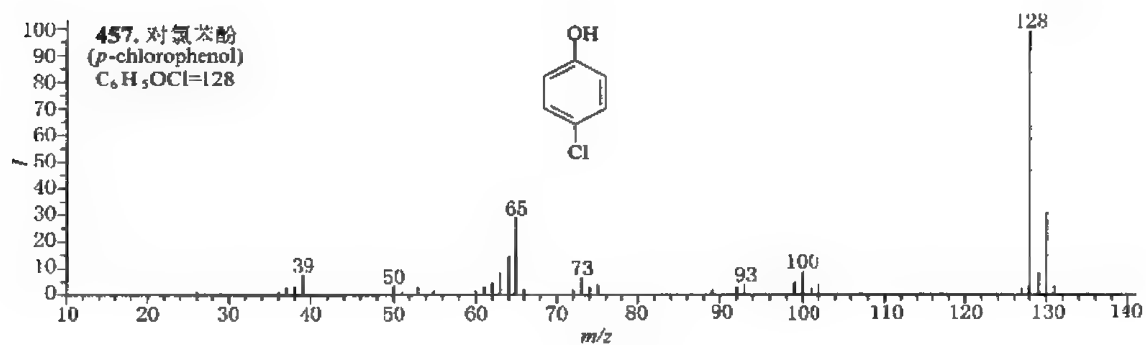
(9) 间二氯间苯二酚（484）的裂解是间隔地失去氯原子，即 M－CHO－Cl－CO－Cl 或 M－Cl－CO－CHO－Cl。对二氯对苯二酚（485）的裂解也是两条途径，即 M－CHO－Cl－CO－Cl 和 M－HCl－CO－CO－Cl。

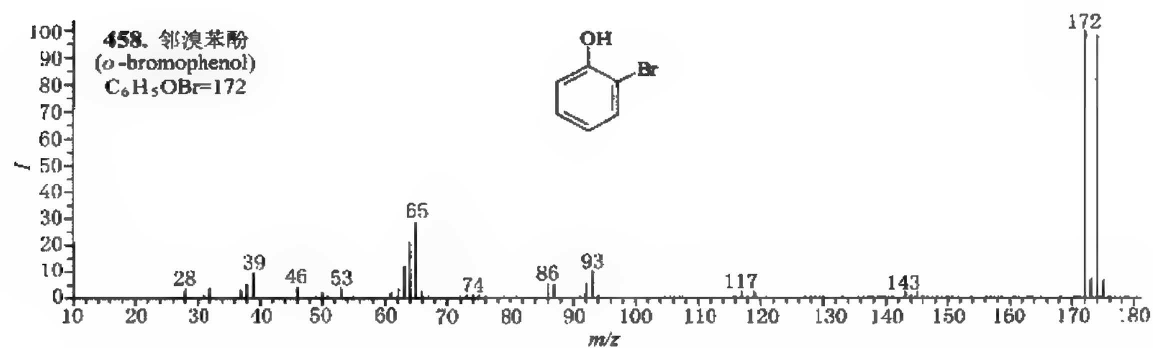
(10) 四氟间苯二酚（486）和四氟对苯二酚（487）的主要碎片离子都是 $m/z$ 134 和 106，前者应当是 M－F－CHO 的产物，再失一氧化碳即得后者。

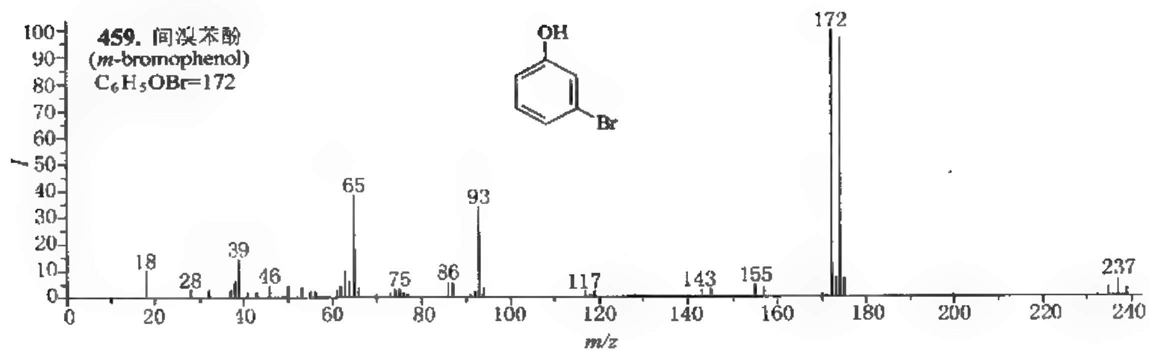
(11) 四氯邻苯二酚（488）和四氯对苯二酚（489）的主要裂解途径都是 M－HCl－CO－Cl－HCl，彼此难以区别。

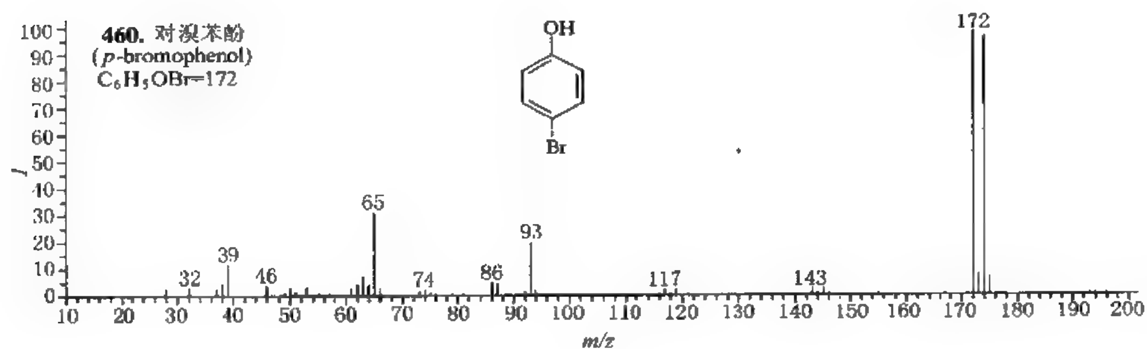

455. 邻氯苯酚
(o-chlorophenol)
$C_6H_5OCl$=128
OH
Cl
128
64
39
92
99
26
16
53
73
m/z
I

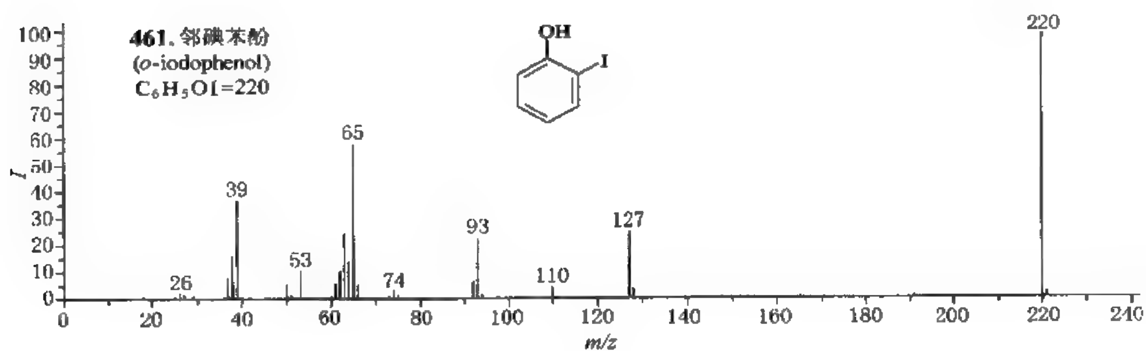

456. 间氯苯酚
(m-chlorophenol)
$C_6H_5OCl$=128
OH
Cl
128
65
39
99
28
46
50
73
87
94
m/z
I

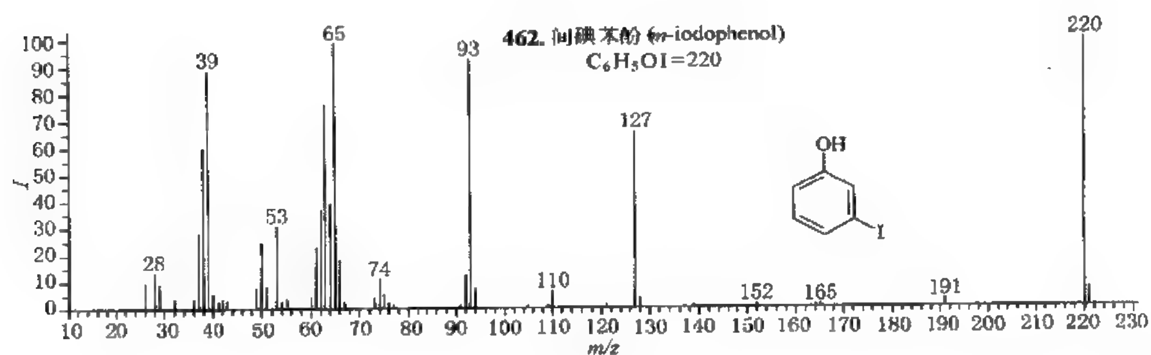

457. 对氯苯酚
(p-chlorophenol)
$C_6H_5OCl$=128
OH
Cl
128
65
39
50
73
93
100
m/z
I

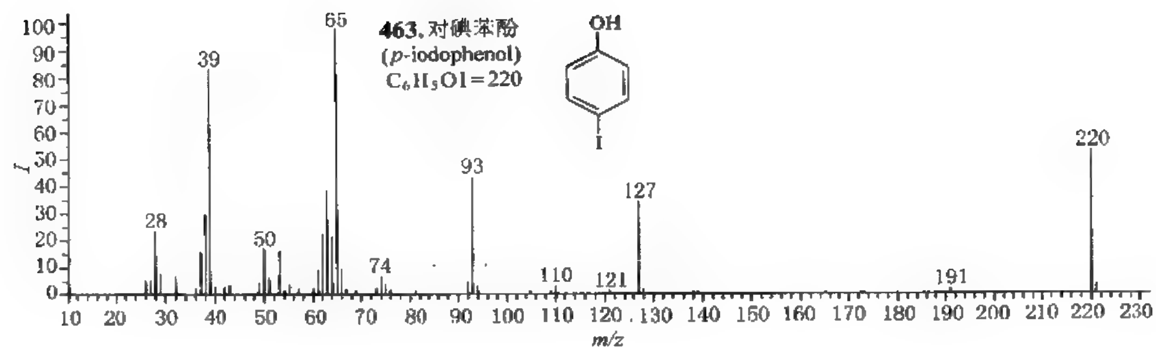

458. 邻溴苯酚
(o-bromophenol)
$C_6H_5OBr$=172
OH
Br
172
65
28
39
46
53
74
86
93
117
143
m/z
I


459. 间溴苯酚
(m-bromophenol)
C6H5OBr=172
OH
Br
I
m/z

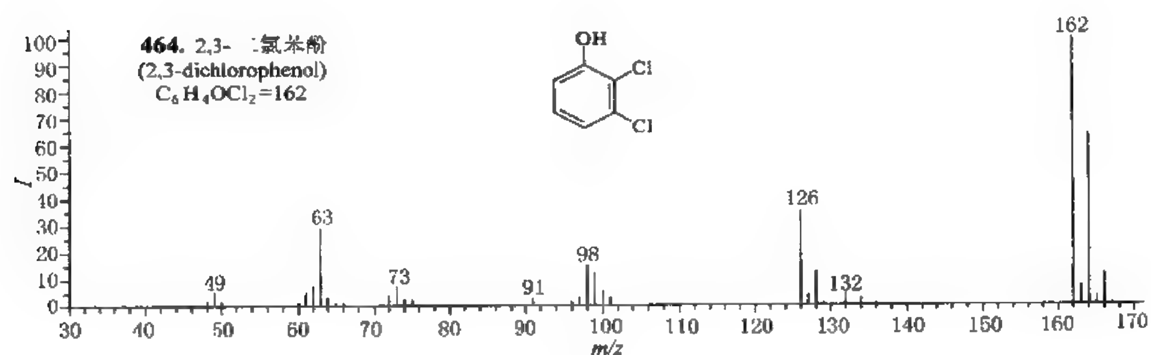

460. 对溴苯酚
(p-bromophenol)
C6H5OBr=172
OH
Br
I
m/z


461. 邻碘苯酚
(o-iodophenol)
C6H5OI=220
OH
I
m/z

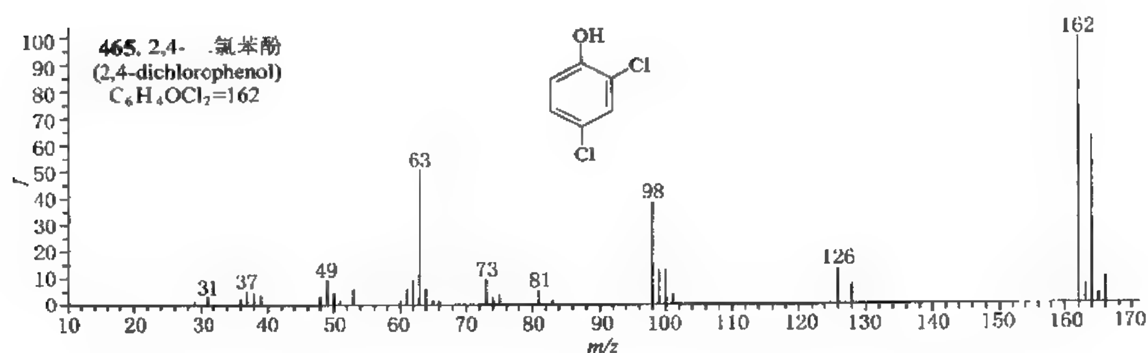

462. 间碘苯酚 (m-iodophenol)
C6H5OI=220
OH
I
m/z



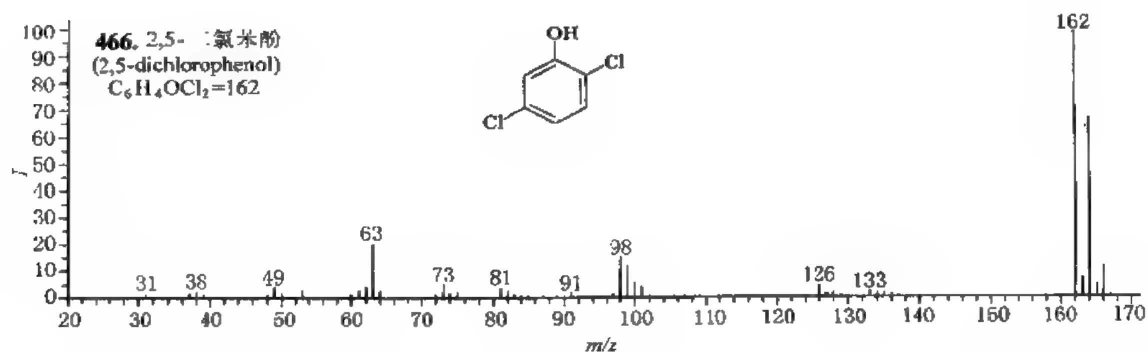
463. 对碘苯酚
(p-iodophenol)
$C_6H_5OI=220$
OH
I
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
I
65
39
28
50
74
93
110
121
127
191
220
m/z

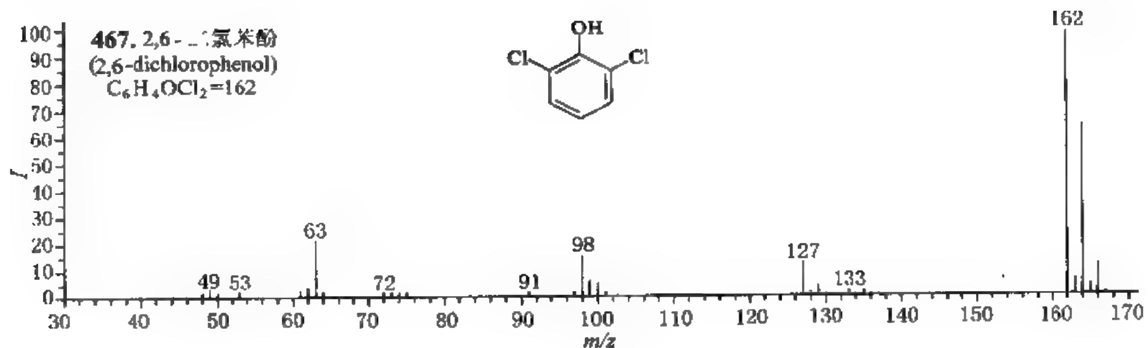
464. 2,3-二氯苯酚
(2,3-dichlorophenol)
$C_6H_4OCl_2=162$
OH
Cl
Cl
I
162
126
63
98
73
49
91
132
m/z

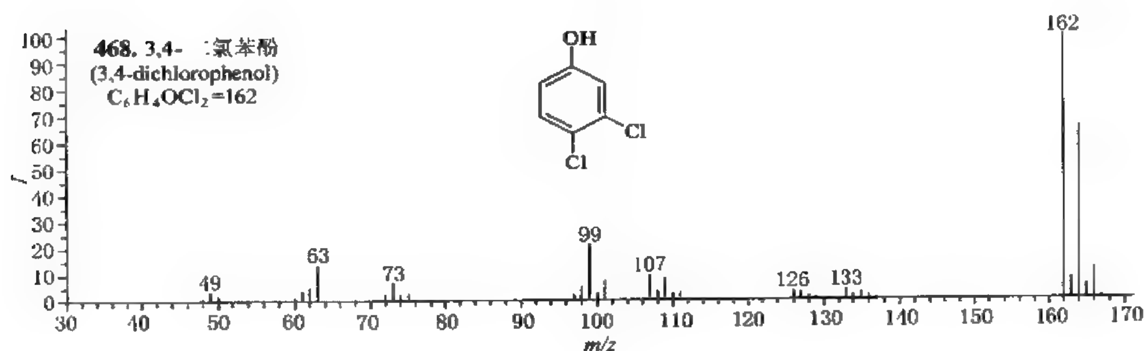
465. 2,4-二氯苯酚
(2,4-dichlorophenol)
$C_6H_4OCl_2=162$
OH
Cl
Cl
I
162
63
98
126
73
81
49
31
37
m/z

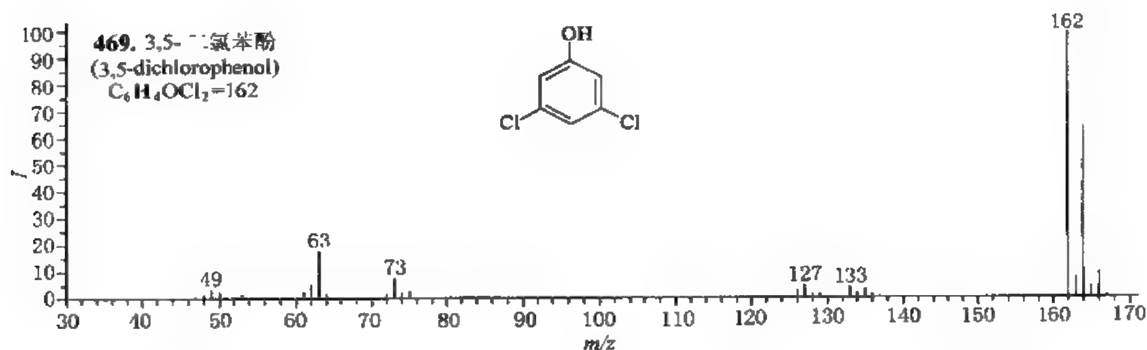
466. 2,5-二氯苯酚
(2,5-dichlorophenol)
$C_6H_4OCl_2=162$
OH
Cl
Cl
I
162
63
98
31
38
49
73
81
91
126
133
m/z



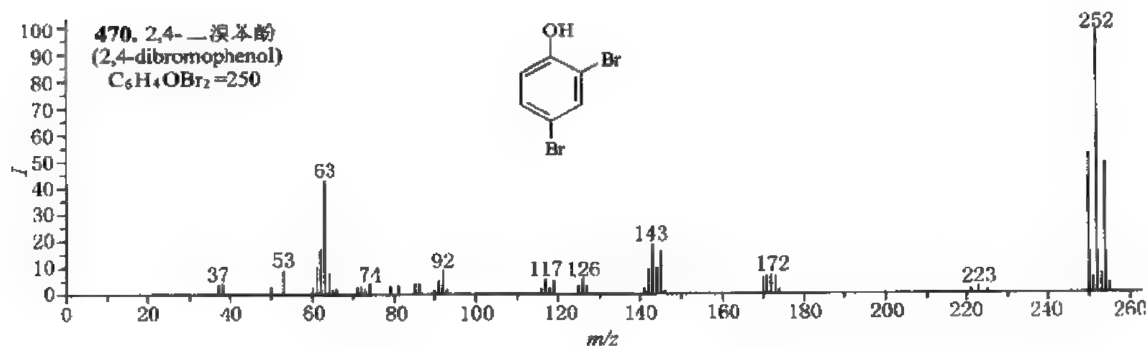
467. 2,6-二氯苯酚
(2,6-dichlorophenol)
$C_6H_4OCl_2$=162
OH
Cl
Cl
162
63
98
127
49 53
72
91
133
I
m/z

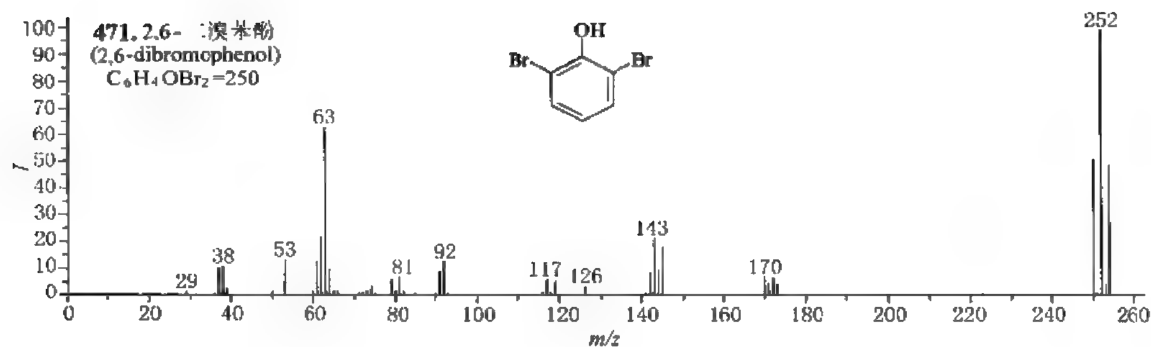
468. 3,4-二氯苯酚
(3,4-dichlorophenol)
$C_6H_4OCl_2$=162
OH
Cl
Cl
162
99
63
107
73
49
126
133
I
m/z

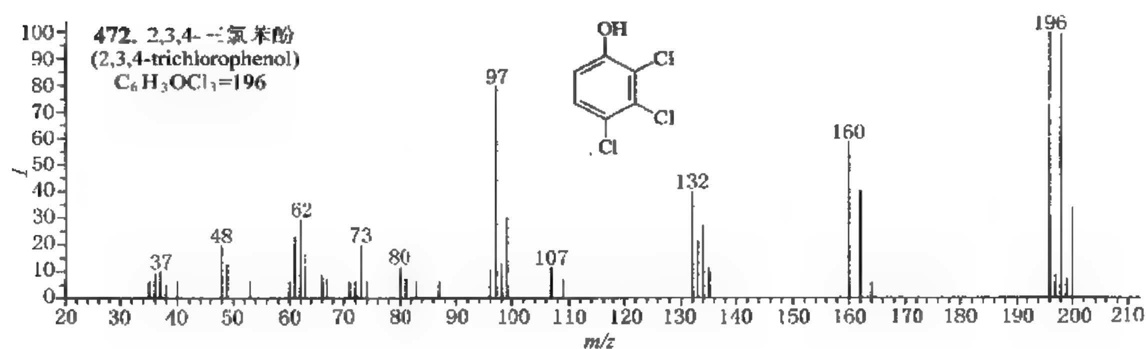



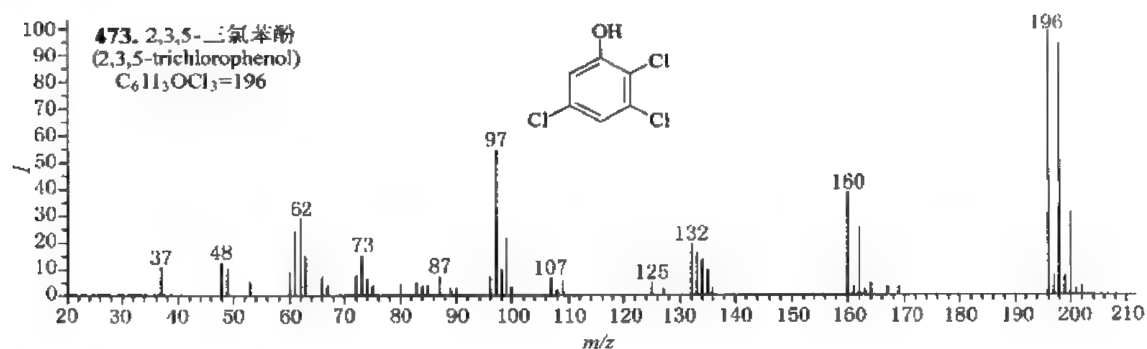
469. 3,5-二氯苯酚
(3,5-dichlorophenol)
$C_6H_4OCl_2$=162
OH
Cl
Cl
162
63
73
49
127
133
I
m/z

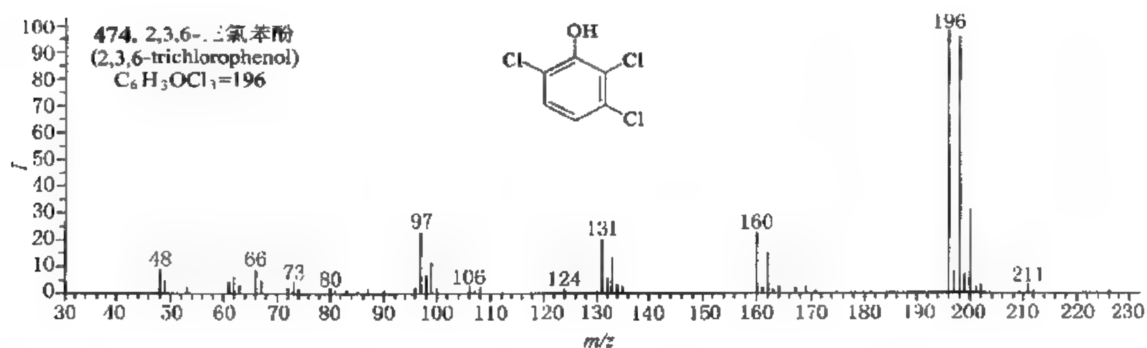



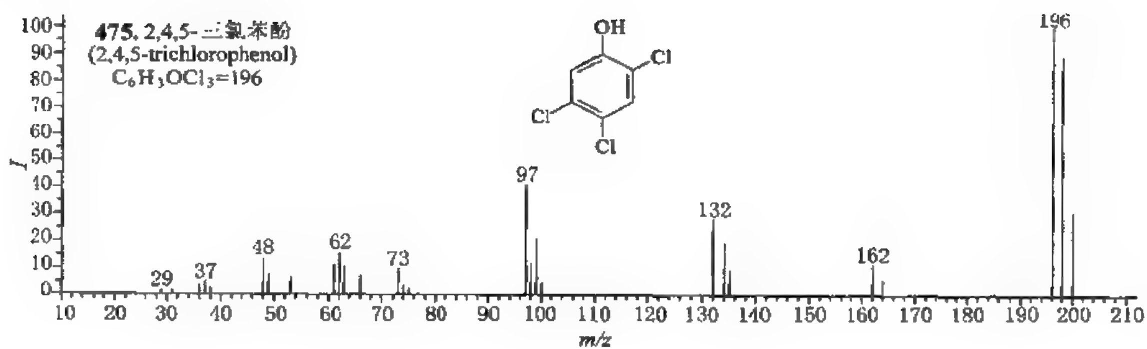
470. 2,4-二溴苯酚
(2,4-dibromophenol)
$C_6H_4OBr_2$=250
OH
Br
Br
252
63
143
37
53
74
92
117
126
172
223
I
m/z

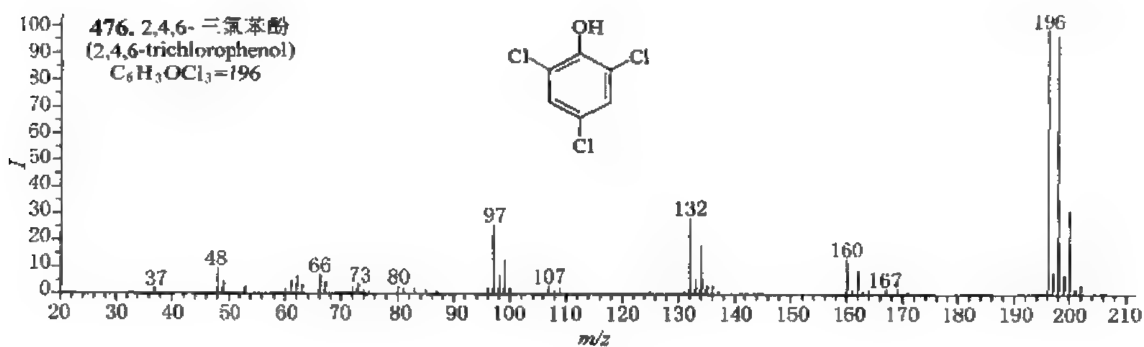

471. 2,6-二溴苯酚
(2,6-dibromophenol)
C6H4OBr2=250
OH
Br
Br
I
m/z

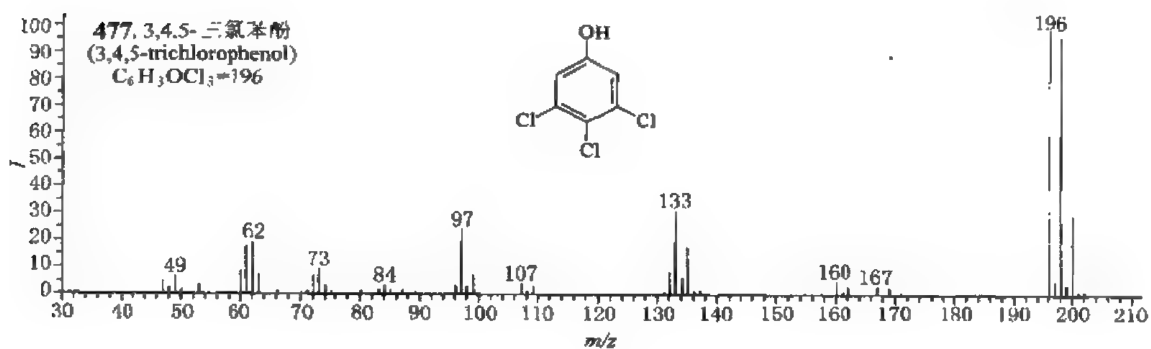

472. 2,3,4-三氯苯酚
(2,3,4-trichlorophenol)
C6H3OCl3=196
OH
Cl
Cl
Cl
I
m/z

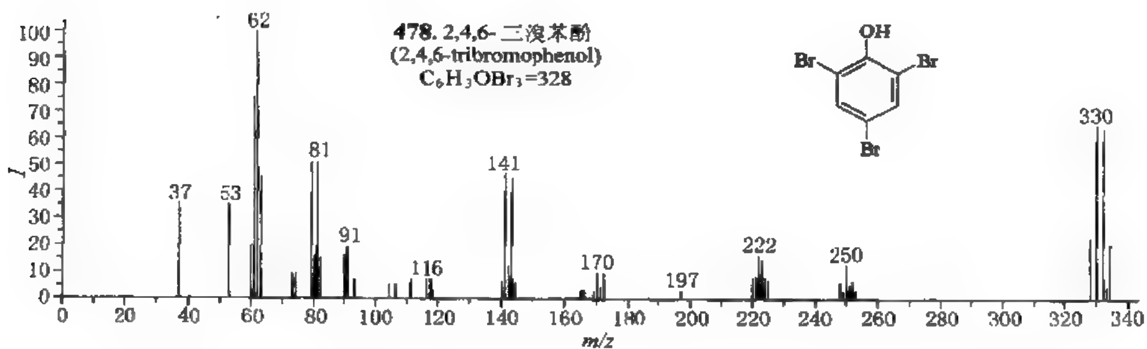

473. 2,3,5-三氯苯酚
(2,3,5-trichlorophenol)
C6H3OCl3=196
OH
Cl
Cl
Cl
I
m/z

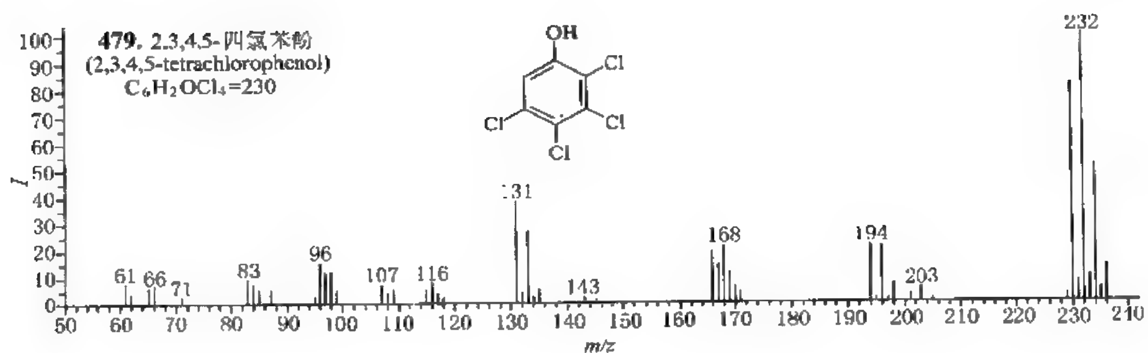

474. 2,3,6-三氯苯酚
(2,3,6-trichlorophenol)
C6H3OCl3=196
OH
Cl
Cl
Cl
I
m/z

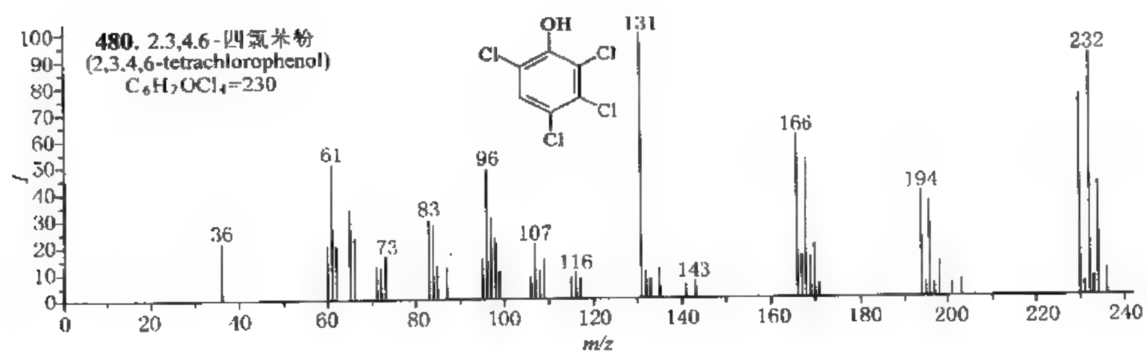

475. 2,4,5-三氯苯酚
(2,4,5-trichlorophenol)
$C_6H_3OCl_3$=196
OH
Cl
Cl
Cl
196
97
132
162
29
37
48
62
73
I
m/z

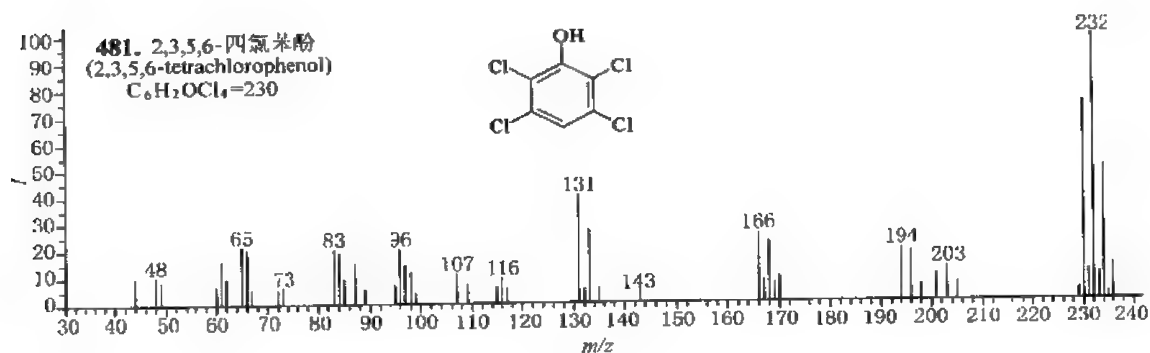

476. 2,4,6-三氯苯酚
(2,4,6-trichlorophenol)
$C_6H_3OCl_3$=196
OH
Cl
Cl
Cl
196
97
132
160
167
37
48
66
73
80
107
I
m/z

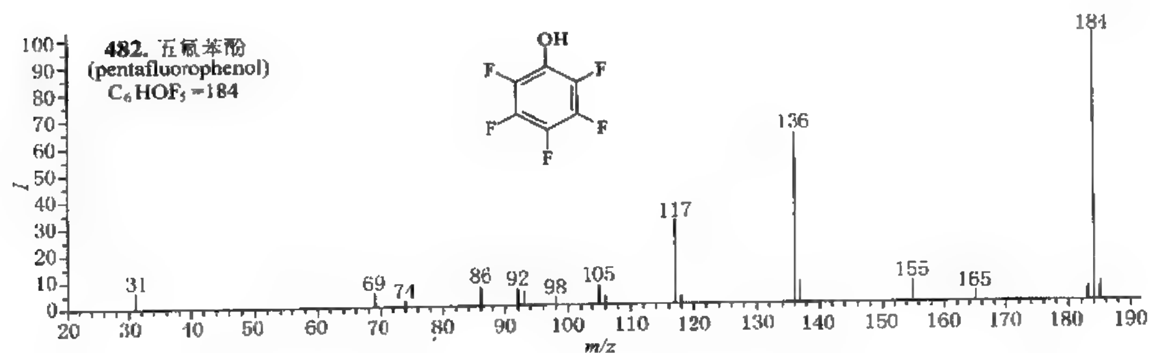

477. 3,4,5-三氯苯酚
(3,4,5-trichlorophenol)
$C_6H_3OCl_3$=196
OH
Cl
Cl
Cl
196
133
97
62
49
73
84
107
160
167
I
m/z

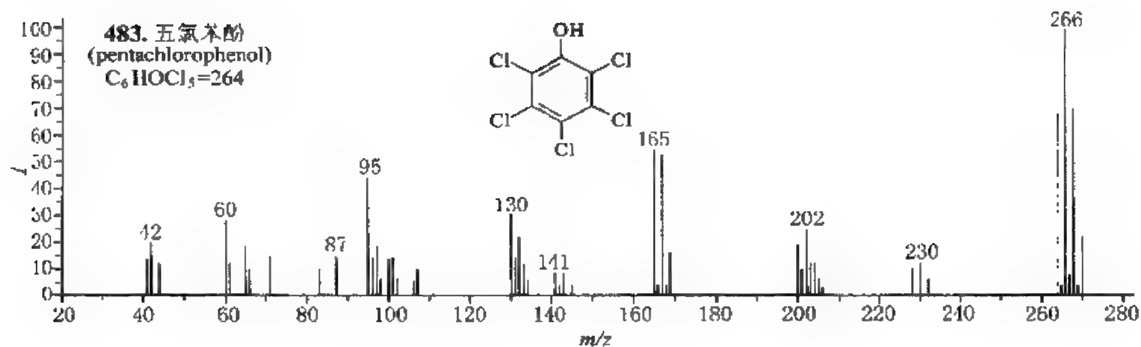

478. 2,4,6-三溴苯酚
(2,4,6-tribromophenol)
$C_6H_3OBr_3$=328
OH
Br
Br
Br
62
330
81
141
37
53
91
116
170
197
222
250
I
m/z

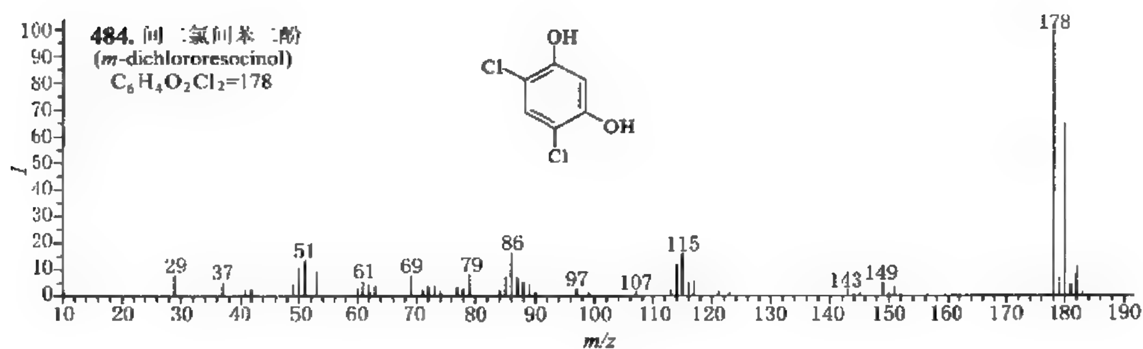

479. 2,3,4,5-四氯苯酚
(2,3,4,5-tetrachlorophenol)
$C_6H_2OCl_4$=230
OH
Cl
Cl
Cl
Cl
232
131
168
194
203
143
61
66
71
83
96
107
116
m/z
I

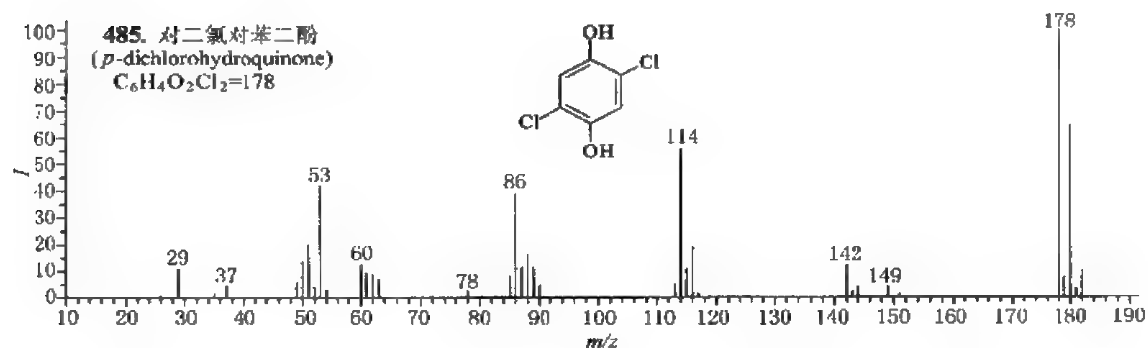

480. 2,3,4,6-四氯苯酚
(2,3,4,6-tetrachlorophenol)
$C_6H_2OCl_4$=230
OH
Cl
Cl
Cl
Cl
131
232
166
194
61
96
83
36
73
107
116
143
m/z
I

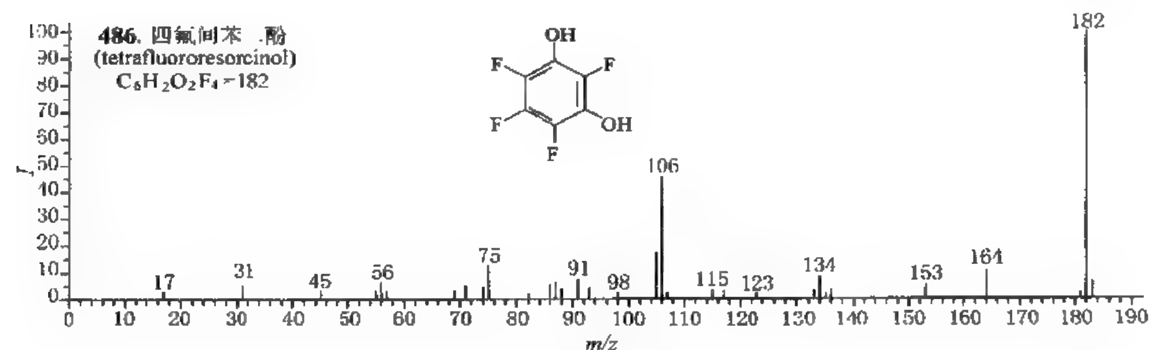

481. 2,3,5,6-四氯苯酚
(2,3,5,6-tetrachlorophenol)
$C_6H_2OCl_4$=230
OH
Cl
Cl
Cl
Cl
232
131
166
194
203
65
83
96
48
73
107
116
143
m/z
I

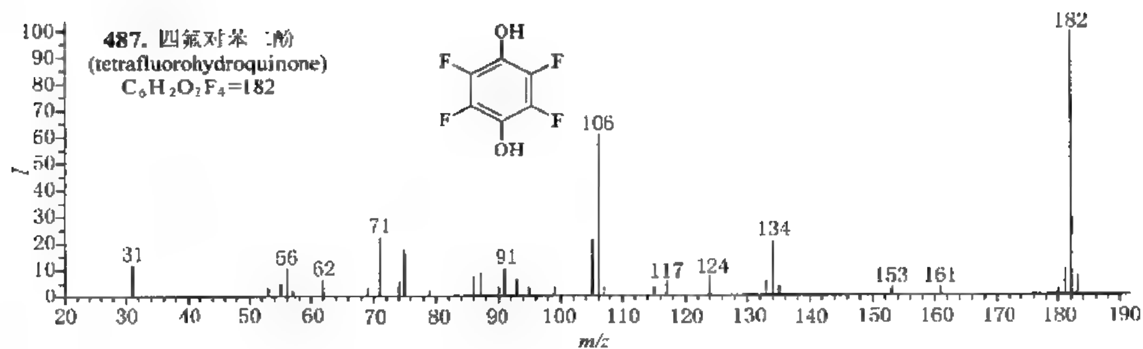

482. 五氟苯酚
(pentafluorophenol)
$C_6HOF_5$=184
OH
F
F
F
F
F
184
136
117
155
165
31
69
74
86
92
98
105
m/z
I

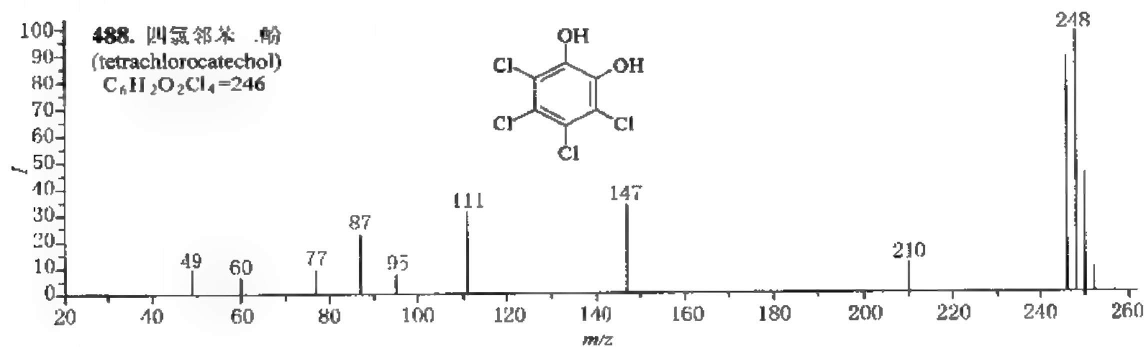

483. 五氯苯酚
(pentachlorophenol)
$C_6HOCl_5$=264
OH
Cl
Cl
Cl
Cl
Cl
I
m/z
42
60
87
95
130
141
165
202
230
266

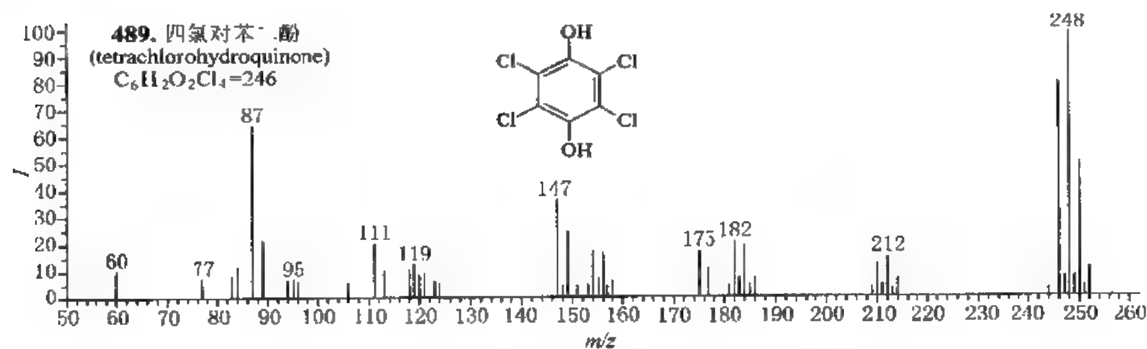

484. 间二氯间苯二酚
(m-dichlororesocinol)
$C_6H_4O_2Cl_2$=178
OH
Cl
OH
Cl
I
m/z
29
37
51
61
69
79
86
97
107
115
143
149
178


485. 对二氯对苯二酚
(p-dichlorohydroquinone)
$C_6H_4O_2Cl_2$=178
OH
Cl
Cl
OH
I
m/z
29
37
53
60
78
86
114
142
149
178


486. 四氟间苯二酚
(tetrafluororesorcinol)
$C_6H_2O_2F_4$=182
OH
F
F
F
OH
F
I
m/z
17
31
45
56
75
91
98
106
115
123
134
153
164
182

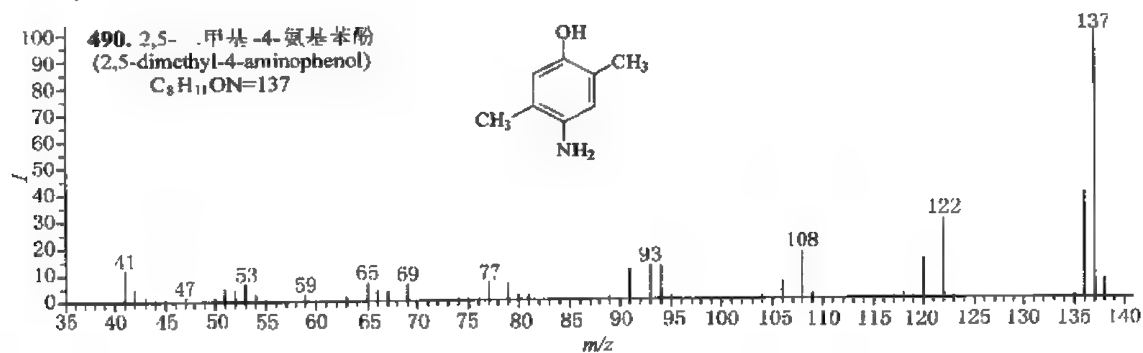


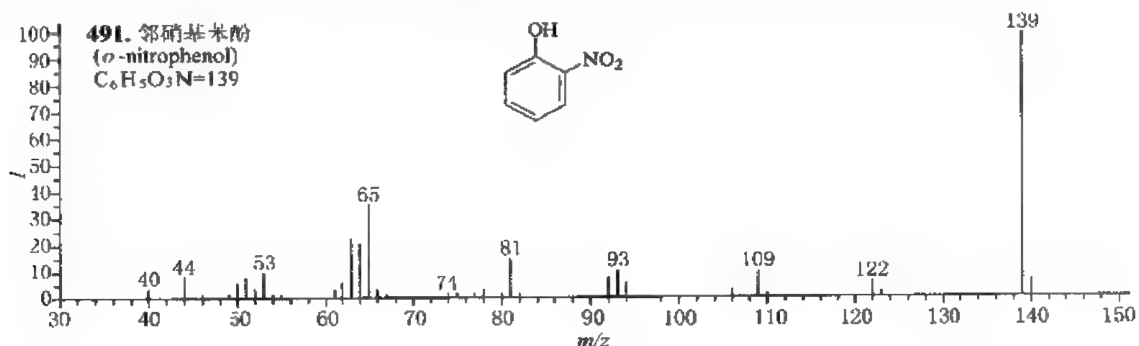

## 七、氨基酚类

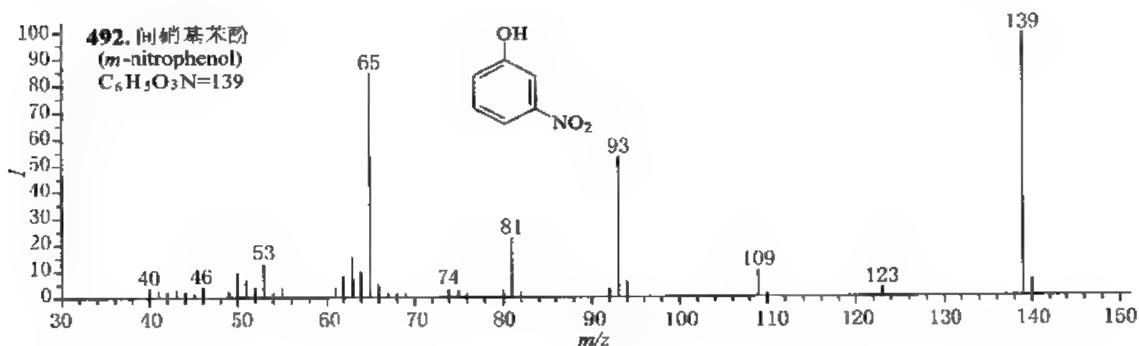
2，5-二甲基-4-氨基苯酚（490）的裂解有三条途径，即 $M-H-CO$，$M-CH_3-CO$ 和 $M-NH_3-CHO$。

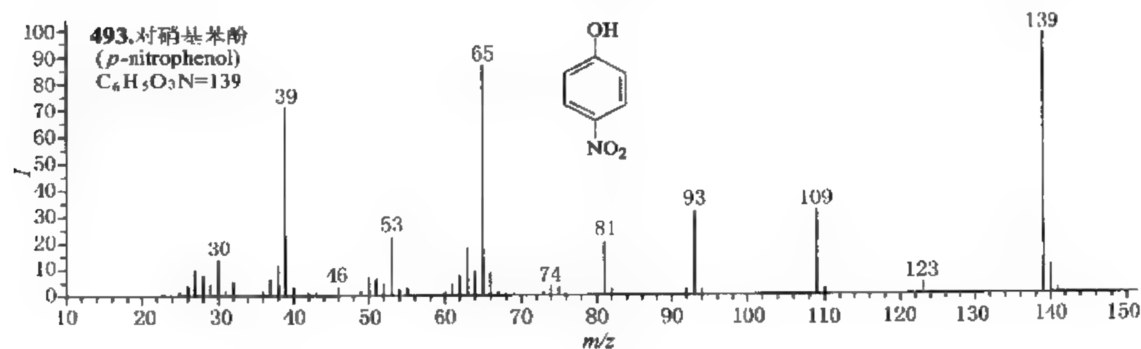


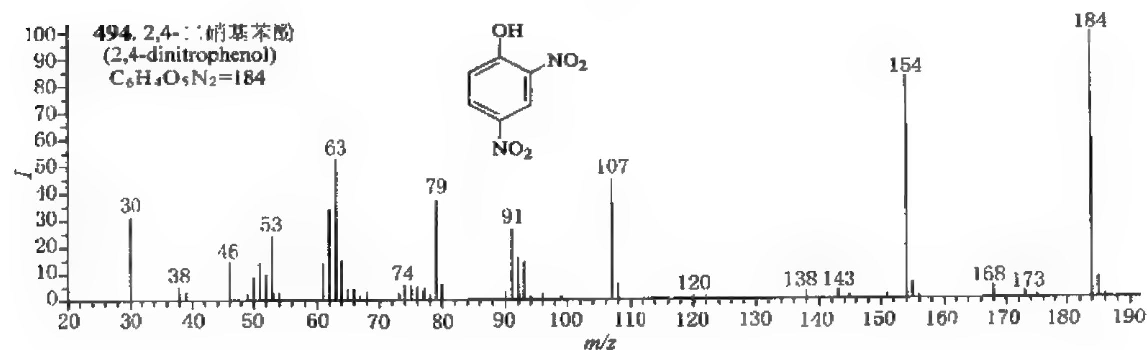
## 八、硝基酚类

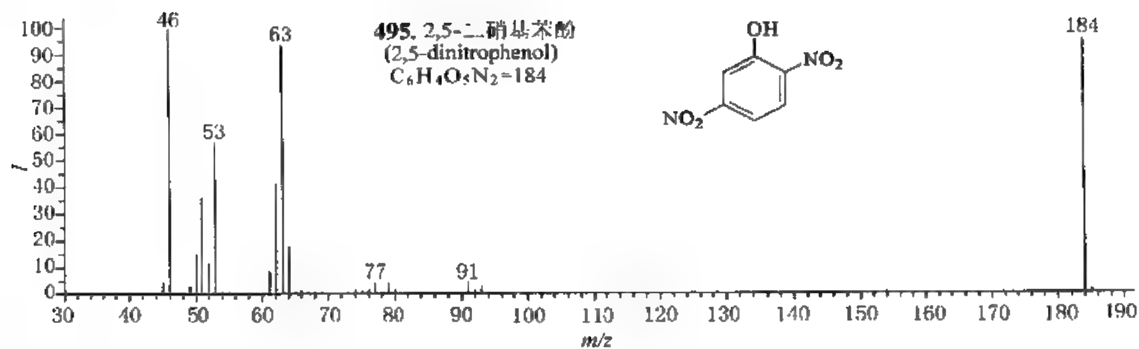
3个硝基苯酚类（491～493）的裂解有两条途径，即 M－OH－CHO－CO－$C_2H_2$ 和 M－NO－CO－CO，彼此不易区别。多硝基酚类（494～497）都有 M－NO 离子。

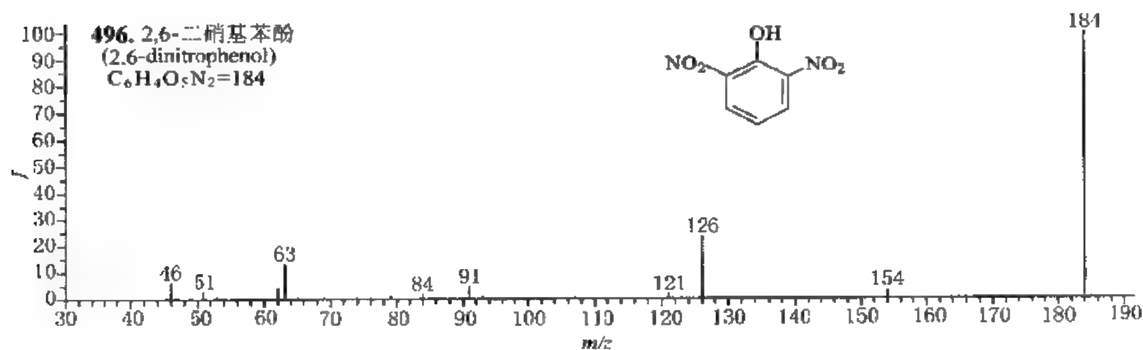


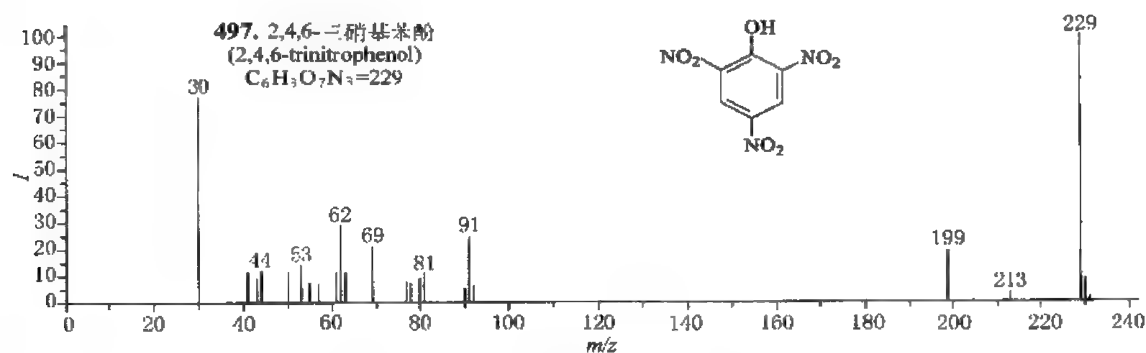



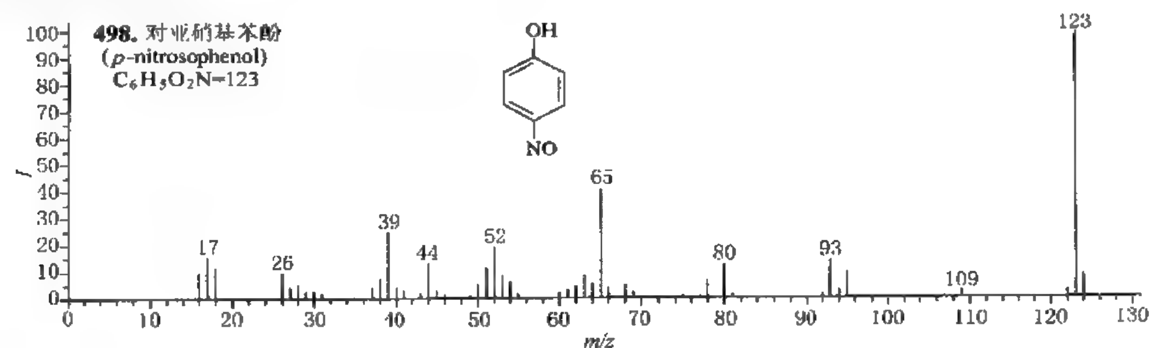


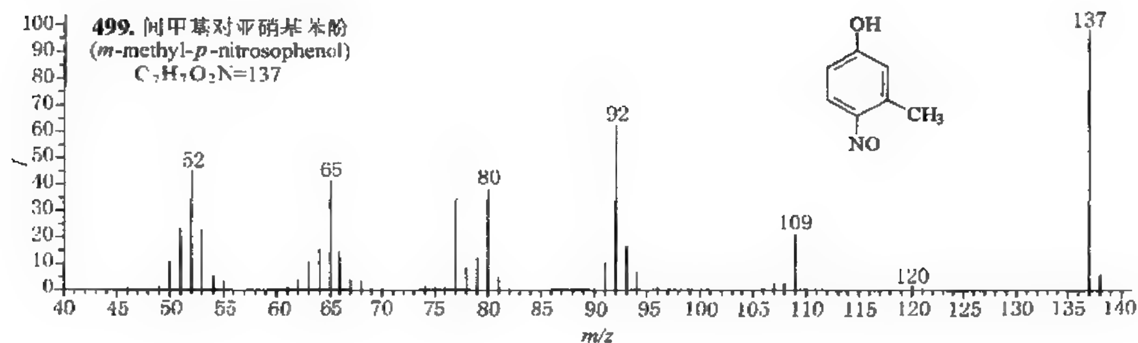




## 九、亚硝基酚类

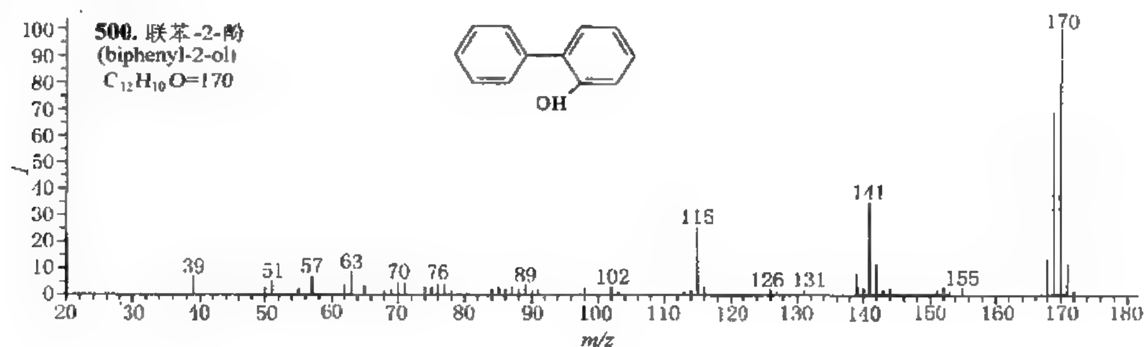
对亚硝基苯酚（498）的主要裂解是M—NO—CO—$C_2H_2$，间甲基对亚硝基苯酚（499）的裂解途径是M·-CO—OH。

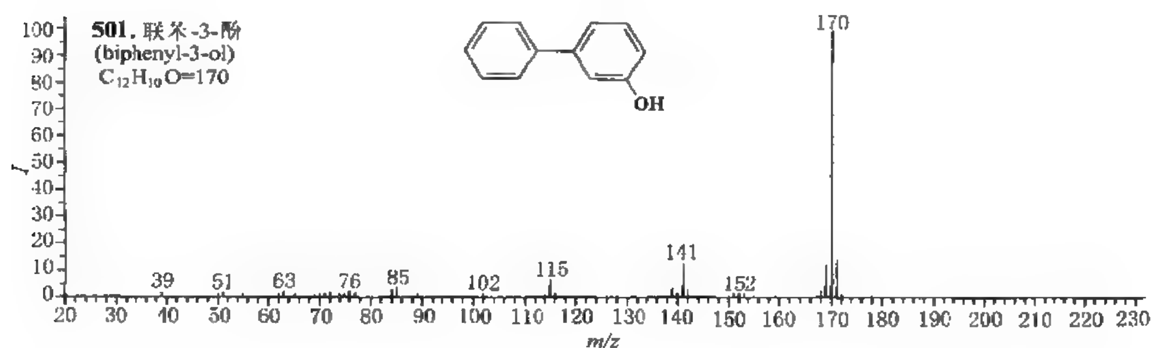


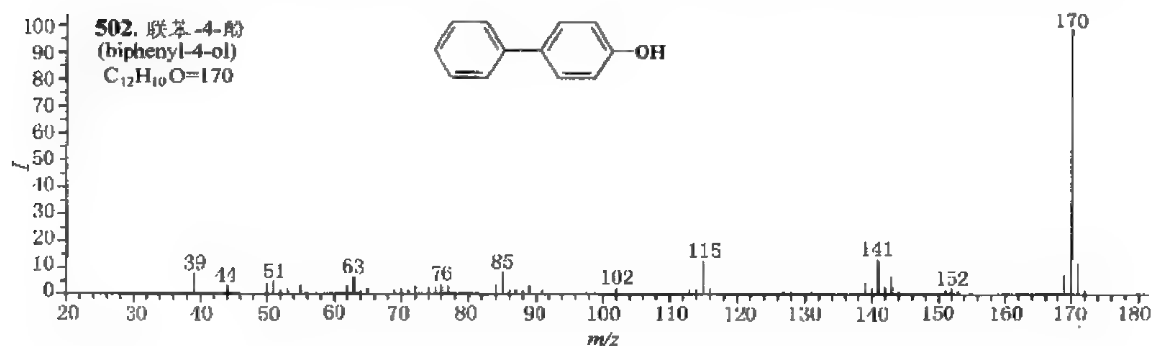


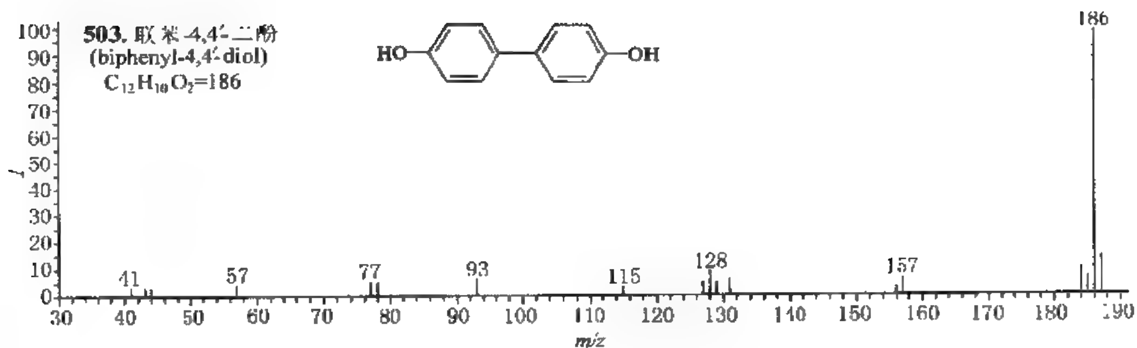

## 十、联 苯 酚 类

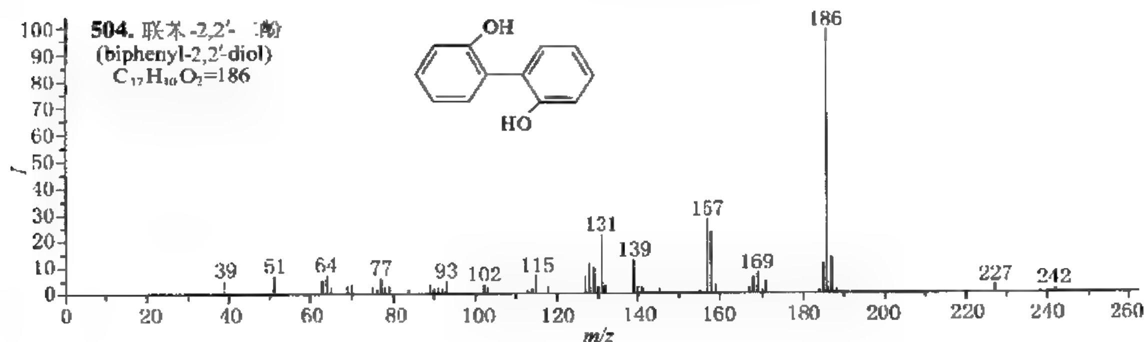
联苯酚类（500～502）的裂解途径是 M－H－CO－$C_2H_2$，联苯二酚类（503、504）是 M－CHO－CHO。



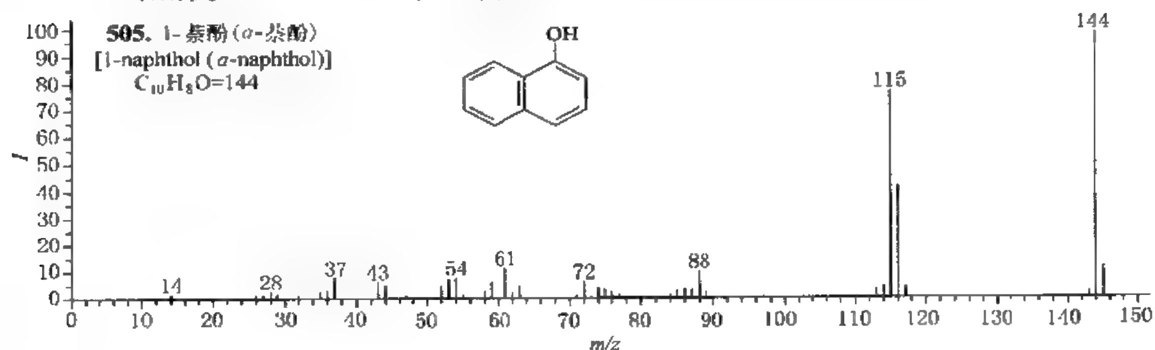


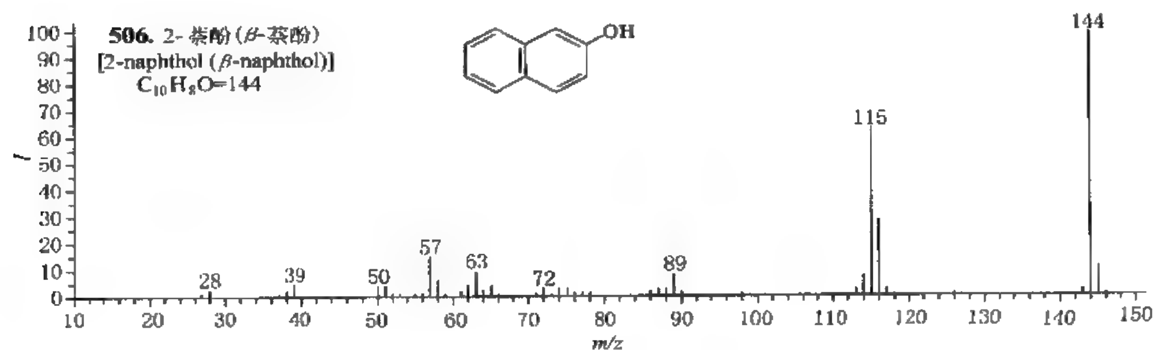



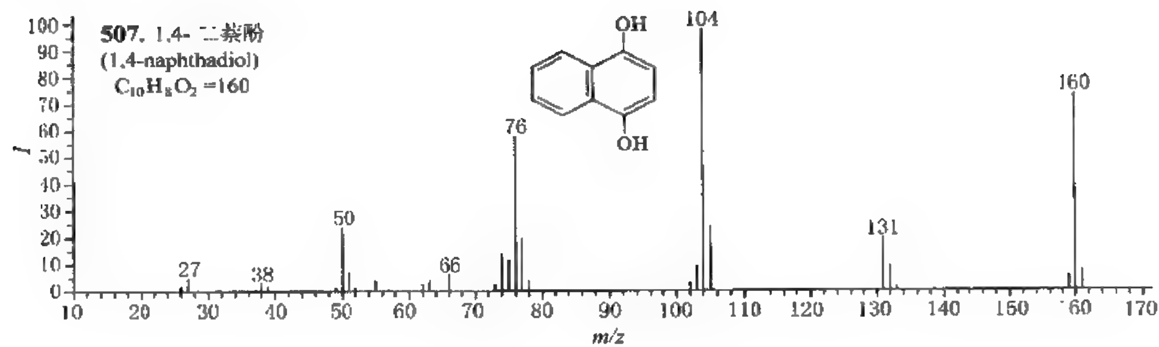

## 十一、萘 酚 类

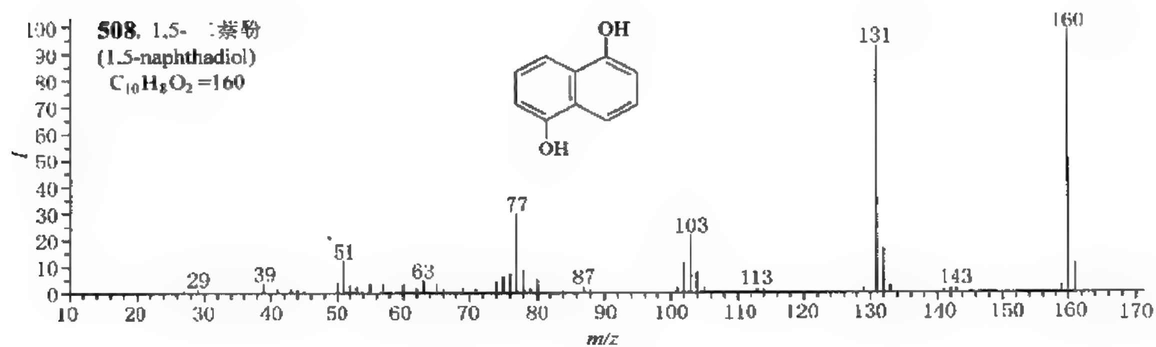
(1) α-萘酚 (505) 和 β-萘酚 (506) 的主要裂解是失一氧化碳和再失氢。

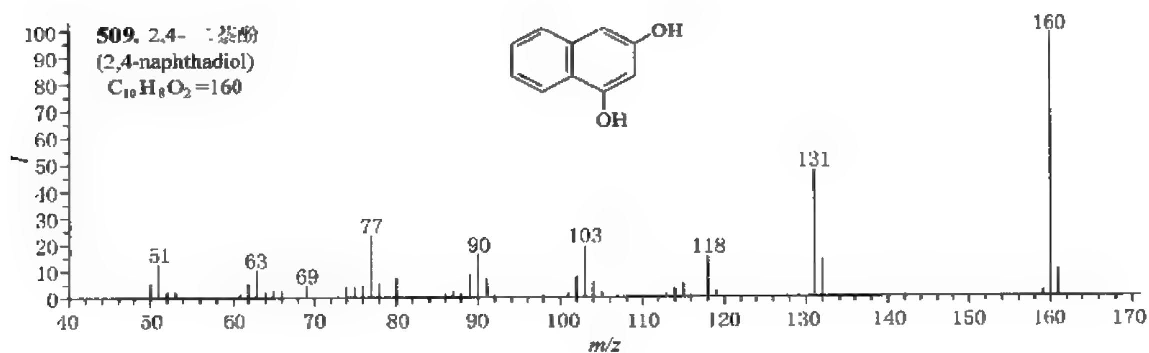
(2) 二萘酚类 (507～510) 的主要裂解是 M—CO—CO 或 M—CHO—CO。

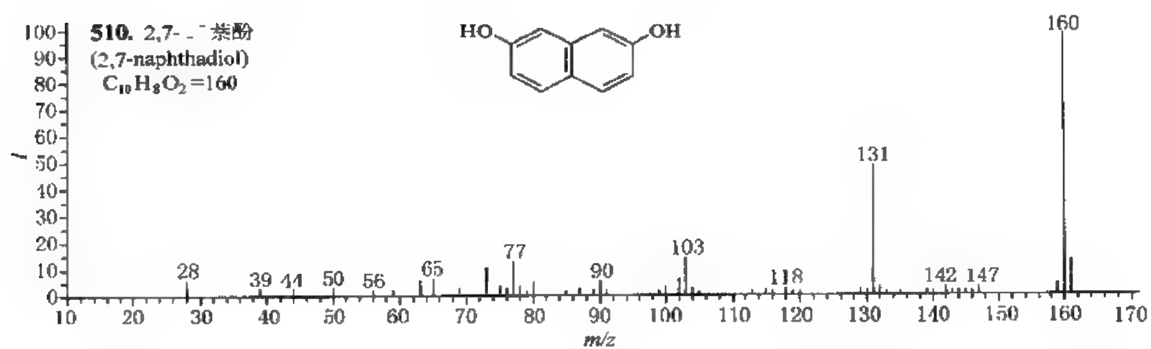



507. 1,4-二萘酚
(1,4-naphthadiol)
$C_{10}H_8O_2$=160
OH
OH
104
160
76
50
131
27
38
66
I
m/z


508. 1,5-二萘酚
(1,5-naphthadiol)
$C_{10}H_8O_2$=160
OH
OH
131
160
77
103
51
63
29
39
87
113
143
I
m/z


509. 2,4-二萘酚
(2,4-naphthadiol)
$C_{10}H_8O_2$=160
OH
OH
160
131
77
51
63
69
90
103
118
I
m/z


510. 2,7-二萘酚
(2,7-naphthadiol)
$C_{10}H_8O_2$=160
HO
OH
160
131
28
39
44
50
56
65
77
90
103
118
142
147
I
m/z

# 第三节 醚 类

## 一、直链脂肪醚类

这类化合物的主要裂解是α-裂解以及碳-氧键的裂解，产物是分子离子失去烷基的离子和生成烷基离子。

(1) 二甲醚(511)的主要离子是 M—H 和甲基离子，离子 $m/z$ 29 可能是甲酰基离子，这有点特殊。

(2) 甲乙醚 (512) 的主要裂解是 M—H 和 $M-CH_3$。

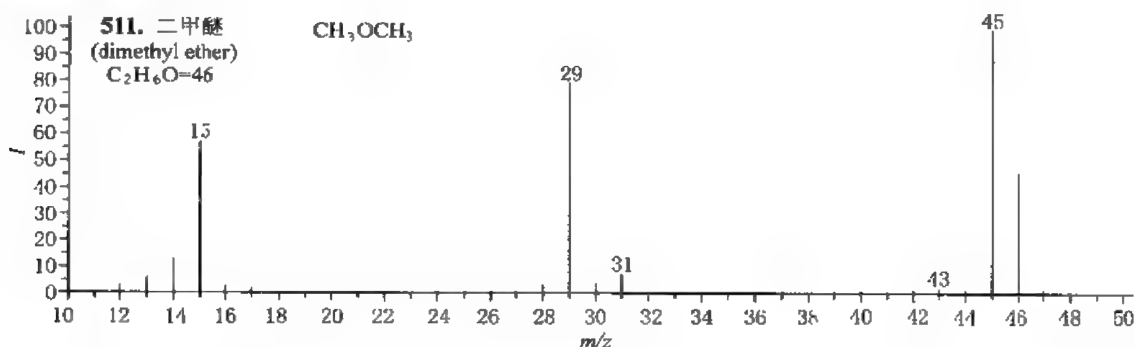
(3) 二乙醚 (513) 的主要离子是 $M-CH_3$，$M-C_2H_5$ 以及 $m/z$ 29，离子 $m/z$31 来自 $M-CH_3$ 再失乙烯。

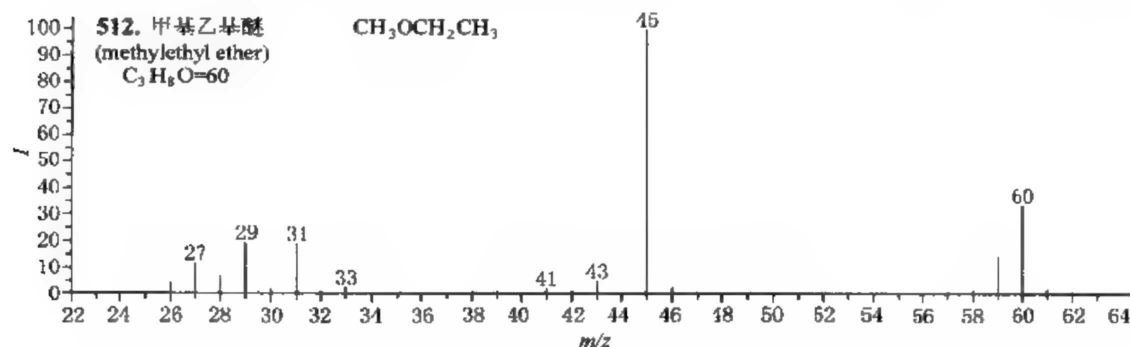
(4) 甲基丙基醚 (514) 只有 1 个强的α-裂解离子 $m/z$ 45 ($M-C_2H_5$)，乙基丙基醚 (515) 的 $M-C_2H_5$ 离子能再失去乙烯。

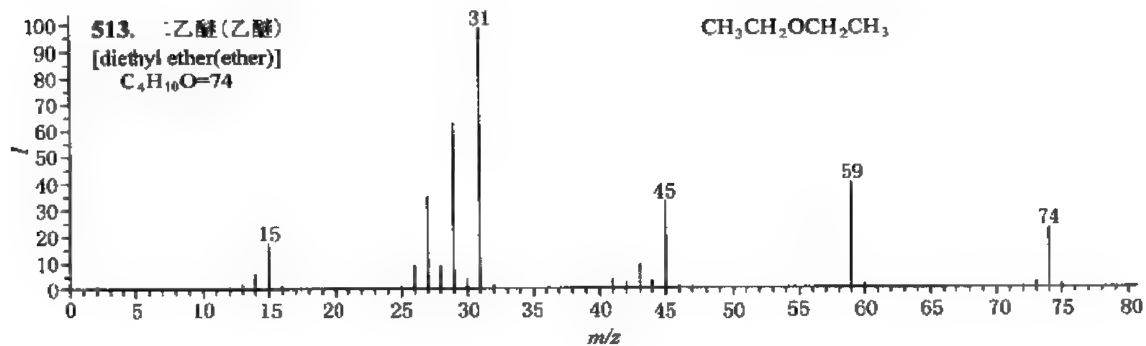
(5) 二丙醚 (516) 的 2 个碎片离子是 $M-C_2H_5$ 和 $C_3H_7^+$，二异丙醚 (517) 进行α-裂解得 $M-CH_3$ 离子，再失去丙烯得 $M-CH_3-C_3H_6$ 离子，$m/z$ 43 是 $C_3H_7^+$ 离子。

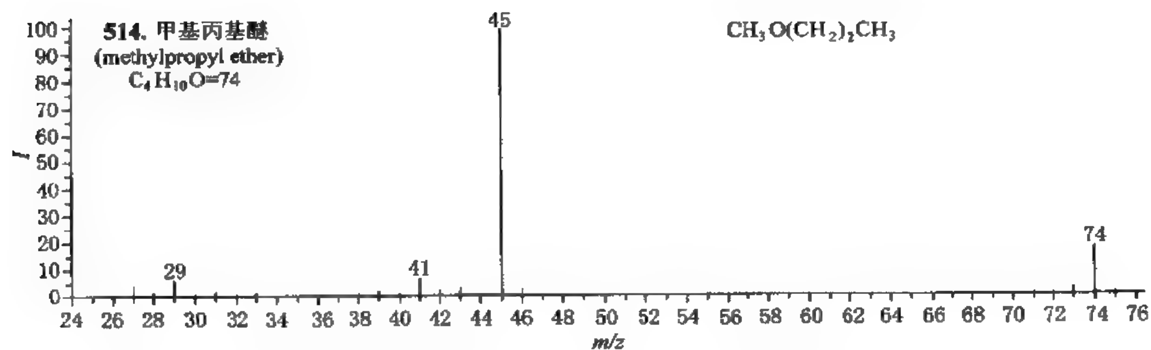
(6) 丙基丁基醚 (518) 有 4 个碎片离子，即 $M-C_2H_5$，$M-C_3H_7$，$C_4H_9^+$ 和 $C_3H_7^+$。二丁醚 (519) 的主要离子是 $M-C_3H_7$ 和 $C_4H_9^+$ 离子、二叔丁醚 (520) 的主要离子是 $M-CH_3$，$M-CH_3-C_4H_8$和 $C_4H_9^+$。丁基戊基醚 (521) 的离子是 $M-C_2H_5$，$M-C_3H_7$，$M-C_4H_9$，$C_5H_{11}^+$，$C_4H_9^+$，$C_3H_7^+$ 和 $C_2H_5^+$。

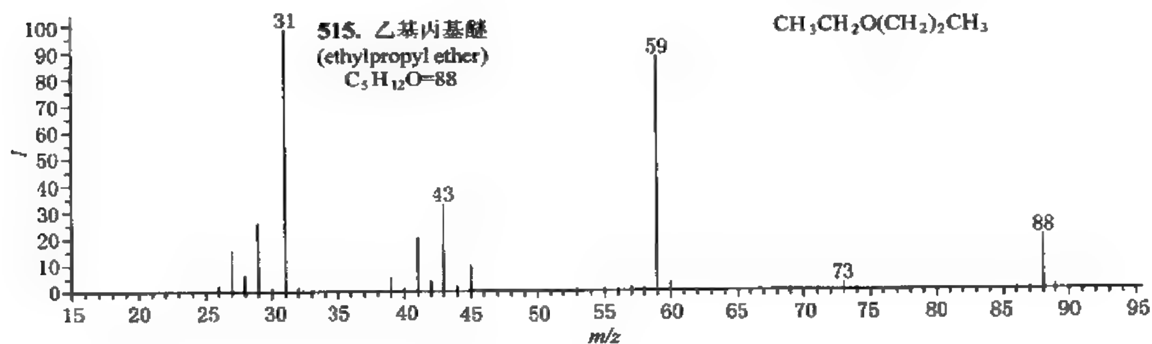
(7) 二乙烯醚 (522) 的主要裂解是 $M-C_2H_2$ 和 $M-C_2H_3$。二丙烯醚 (523) 是 $M-C_3H_4$ 和 $M-C_3H_5$。烯丙基丙烯基醚 (524) 的主要离子是烯丙离子。二烯丙基醚 (525) 的主要离子也是烯丙离子。

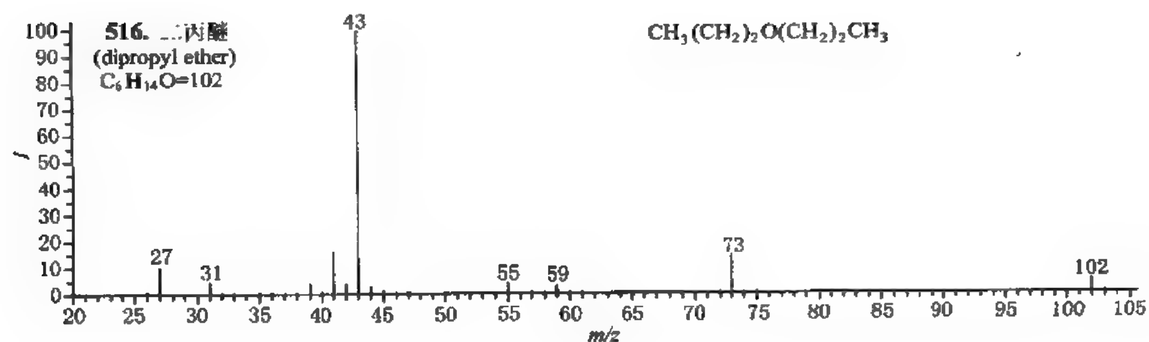


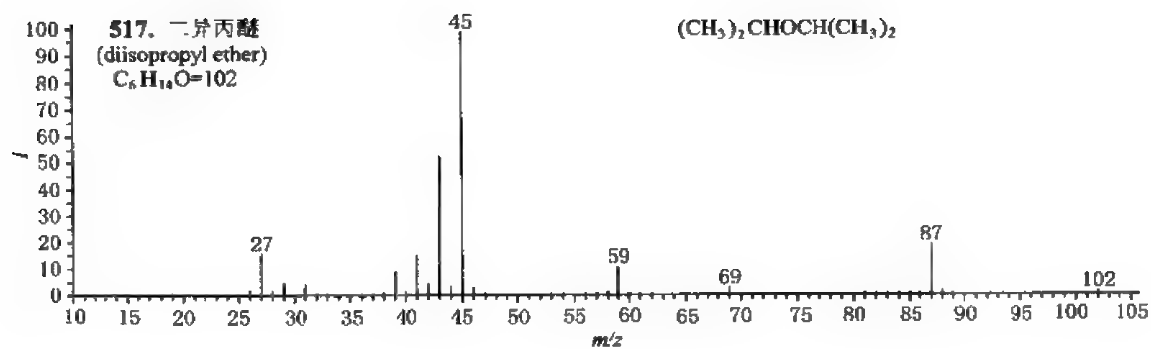




513. 二乙醚(乙醚)
[diethyl ether(ether)]
$C_4H_{10}O$=74
$CH_3CH_2OCH_2CH_3$
31
15
45
59
74
I
m/z

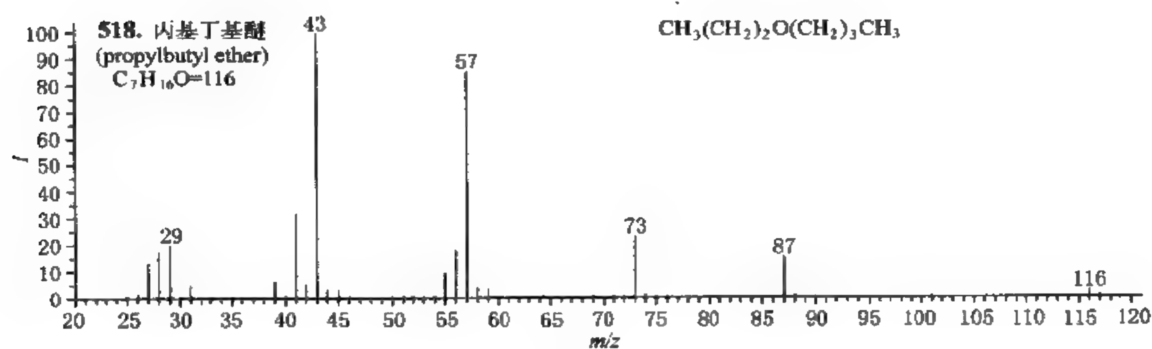

514. 甲基丙基醚
(methylpropyl ether)
$C_4H_{10}O$=74
$CH_3O(CH_2)_2CH_3$
45
29
41
74
I
m/z


515. 乙基丙基醚
(ethylpropyl ether)
$C_5H_{12}O$=88
$CH_3CH_2O(CH_2)_2CH_3$
31
59
43
88
73
I
m/z

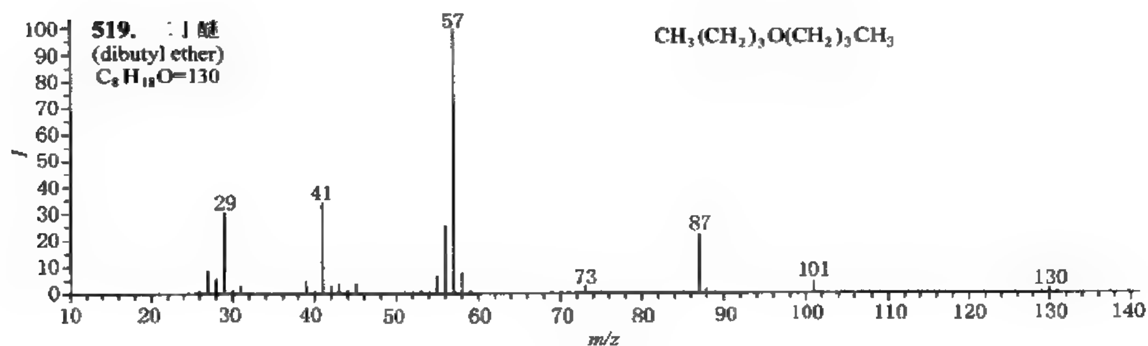

516. 二丙醚
(dipropyl ether)
$C_6H_{14}O$=102
$CH_3(CH_2)_2O(CH_2)_2CH_3$
43
27
31
55
59
73
102
I
m/z



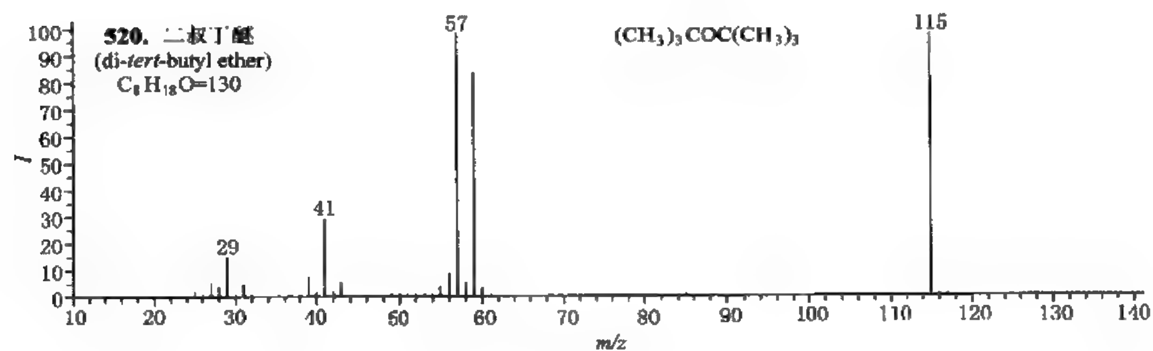
517. 二异丙醚
(diisopropyl ether)
$C_6H_{14}O$=102
$(CH_3)_2CHOCH(CH_3)_2$
I
m/z

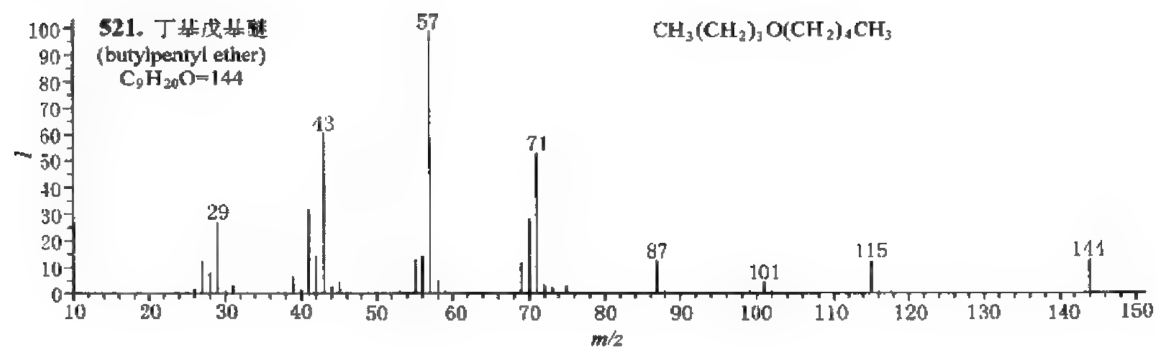
518. 丙基丁基醚
(propylbutyl ether)
$C_7H_{16}O$=116
$CH_3(CH_2)_2O(CH_2)_3CH_3$
I
m/z

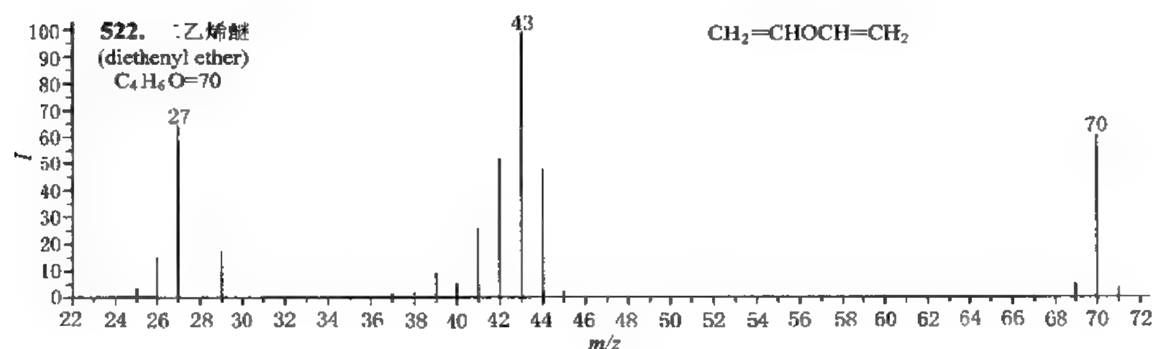
519. 二丁醚
(dibutyl ether)
$C_8H_{18}O$=130
$CH_3(CH_2)_3O(CH_2)_3CH_3$
I
m/z

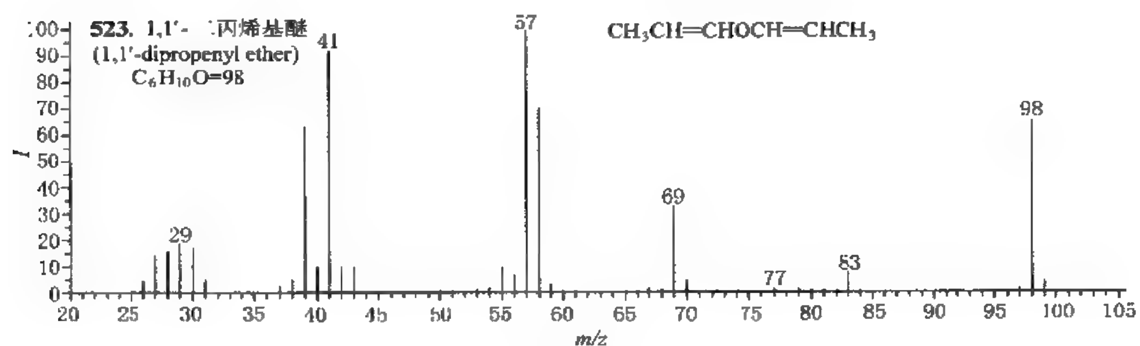
520. 二叔丁醚
(di-*tert*-butyl ether)
$C_8H_{18}O$=130
$(CH_3)_3COC(CH_3)_3$
I
m/z



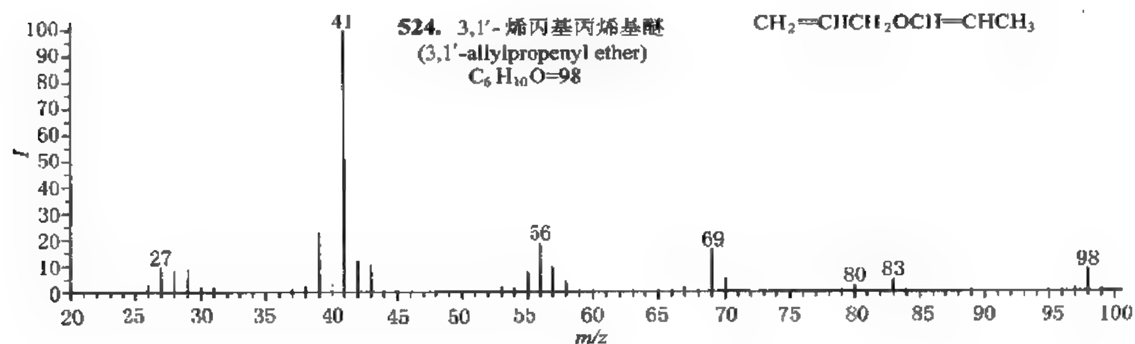
521. 丁基戊基醚
(butylpentyl ether)
C9H20O=144
CH3(CH2)3O(CH2)4CH3
57
43
71
29
87
101
115
144
I
m/z

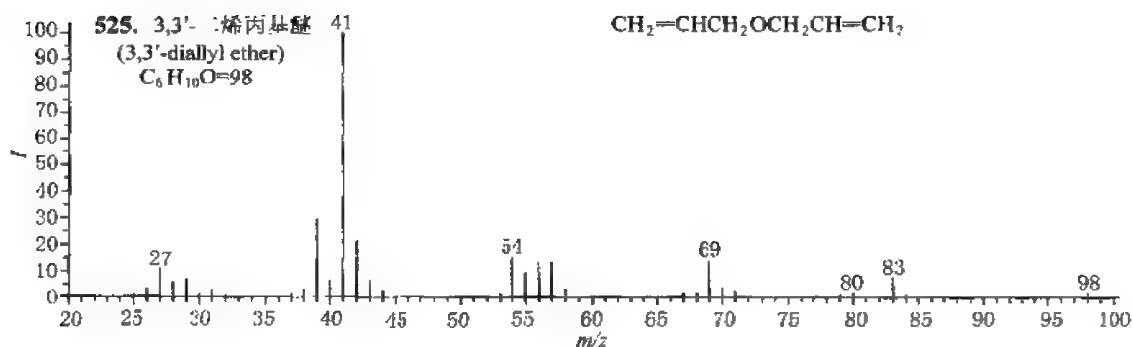
522. 二乙烯醚
(diethenyl ether)
C4H6O=70
CH2=CHOCH=CH2
43
27
70
I
m/z

523. 1,1′-二丙烯基醚
(1,1′-dipropenyl ether)
C6H10O=98
CH3CH=CHOCH=CHCH3
57
41
98
69
29
77
83
I
m/z

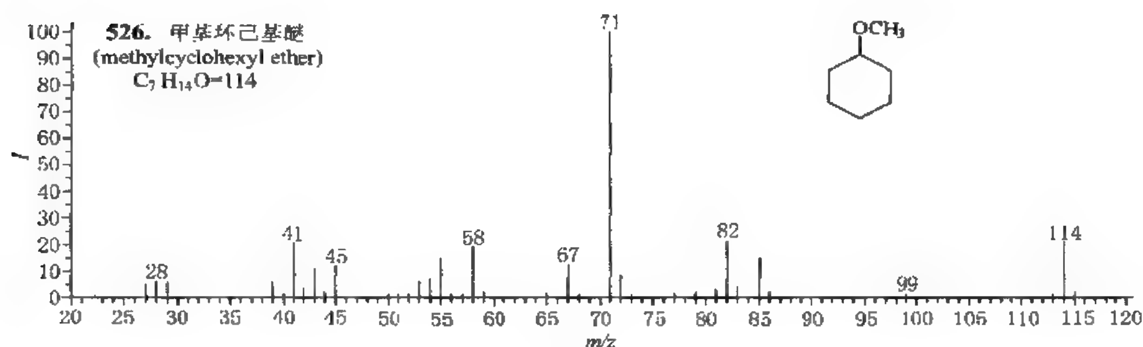
524. 3,1′-烯丙基丙烯基醚
(3,1′-allylpropenyl ether)
C6H10O=98
CH2=CHCH2OCH=CHCH3
41
56
69
27
80
83
98
I
m/z

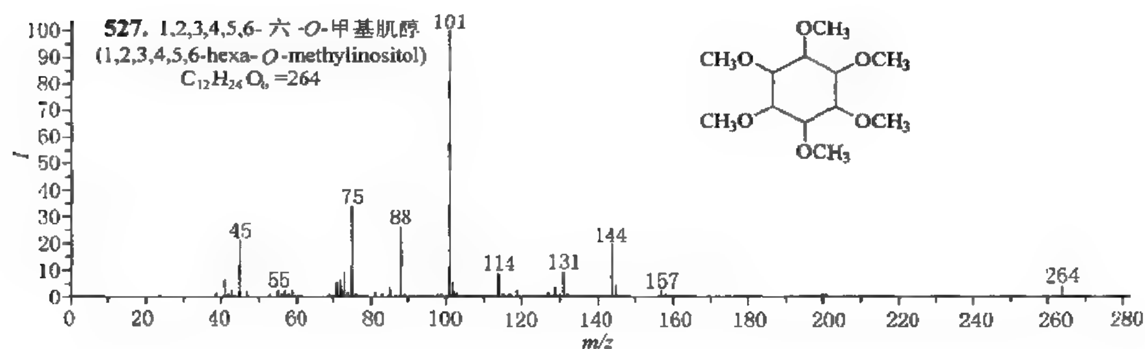



## 二、脂环烷基醚类

(1) 甲基环己基醚(526)的主要离子 $m/z$ 71 来自 $C_1$—$C_2$ 键的α-裂解，然后转移 $C_6$ 上的氢原子到 $C_2$ 自由基上，最后是 $C_4$—$C_5$ 键裂解失去 $C_3H_7$ 得到这个离子：$CH_3O^+$═CH—CH═$CH_2$。

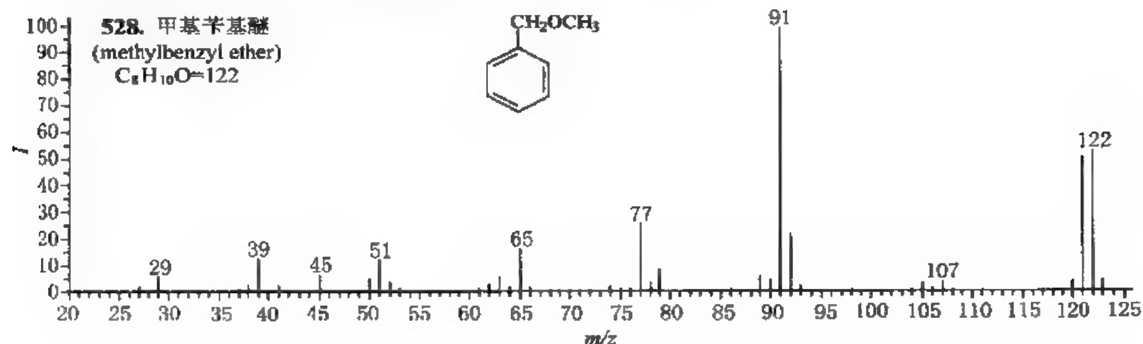
(2) 六-*O*-甲基肌醇(527)可能也有同样的裂解，但要再失一分子甲醛才能得到主要离子 $m/z$ 101。



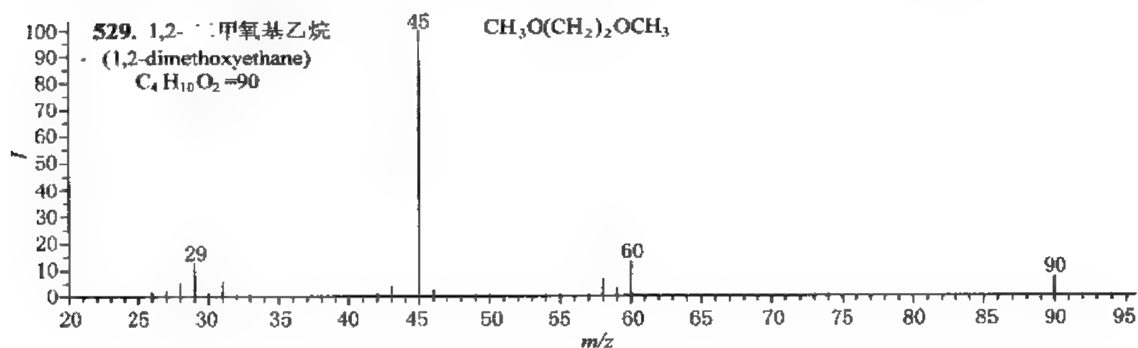
## 三、苄基醚类

甲基苄基醚（528）的主要裂解是 M－H 和 M－$OCH_3$。



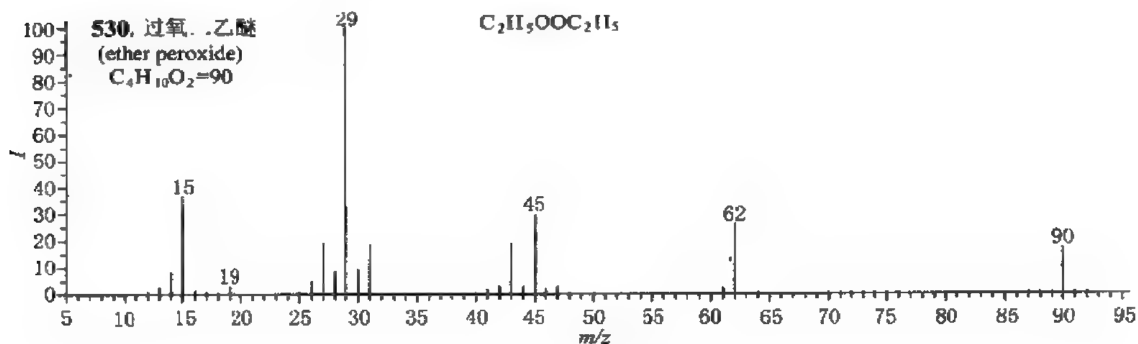

## 四、二醚类

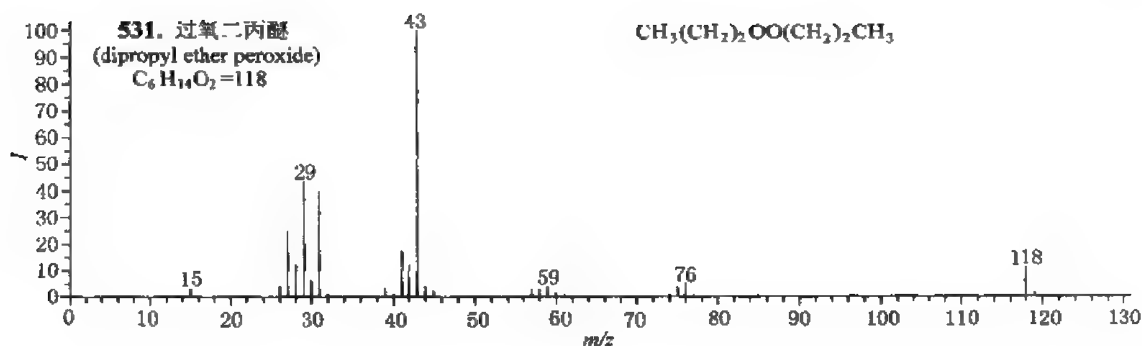
1,2-二甲氧基乙烷（529）的主要裂解是 M－$CH_2O$ 和分子离子的对半裂解。




## 五、过氧醚类

过氧醚类化合物（530，531）的主要离子是烷基离子。






## 六、芳香醚类

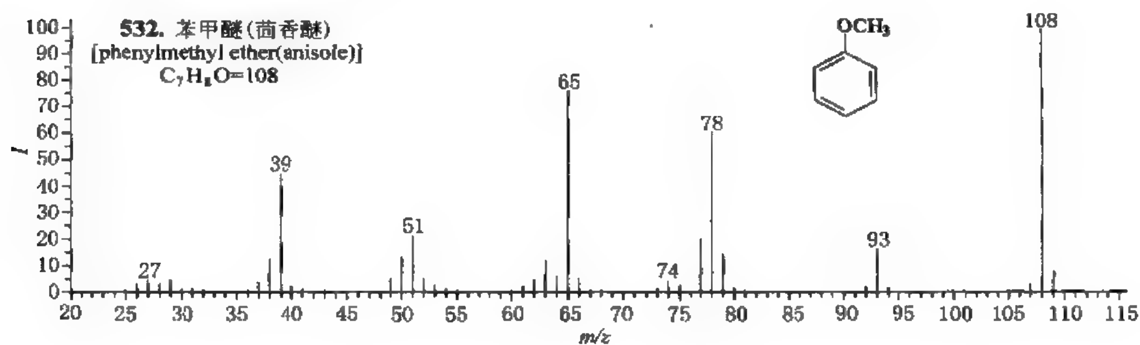
（1）苯甲醚（532）的主要裂解途径是 $M-CH_3-CO-C_2H_2$ 和 $M-CH_2O$。

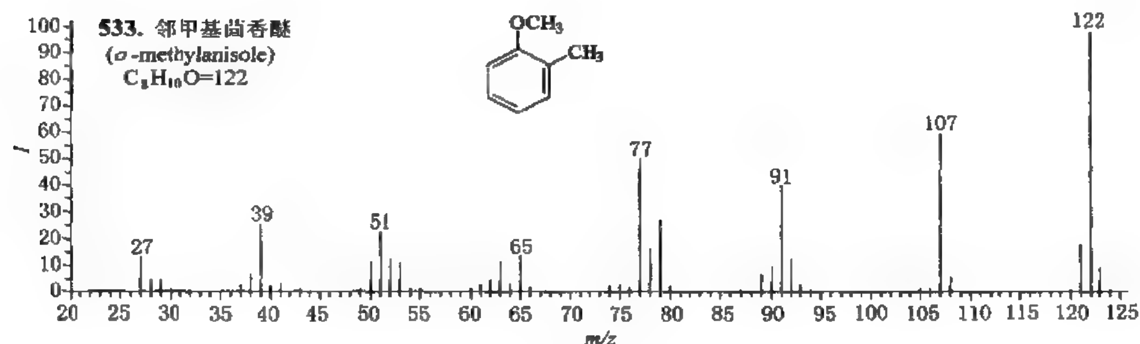
（2）甲基苯甲醚类（533～535）的主要裂解途径是 $M-CH_3-CO-H$ 和 $M-OCH_3$。

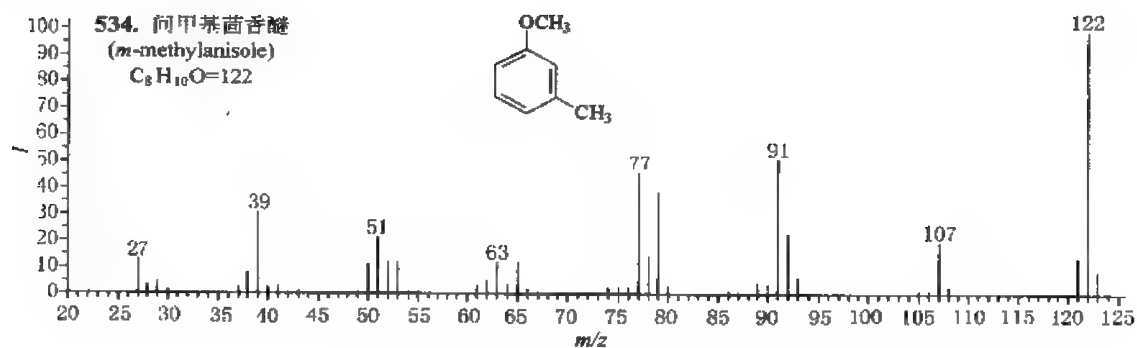
（3）自苯基乙基醚开始，以上的醚类（536～539）能进行侧链的麦氏重排裂解，生成酚性离子，若再有甲基取代，生成的酚性离子能再失氢原子。

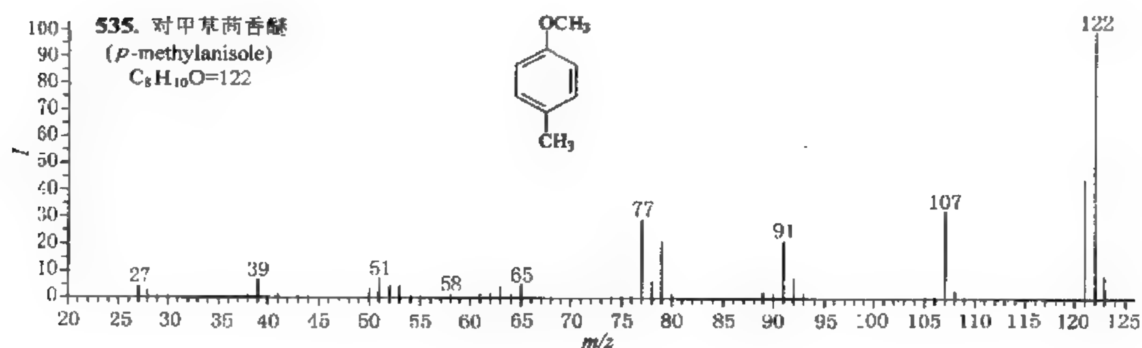
（4）苯二甲醚类（540～542）的主要裂解是 $M-CH_3$ 和 $M-CH_3-CO$，3 个异构体能用质谱区别。

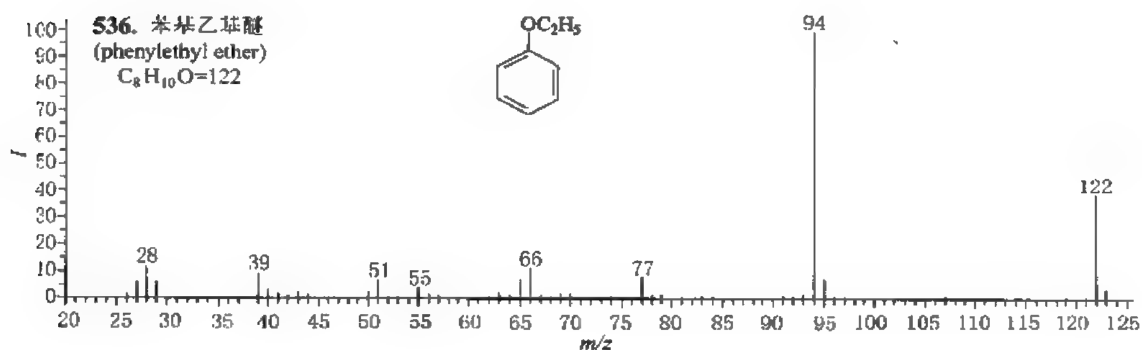
（5）二苯醚类（543～546）的主要裂解是失去苯氧基。

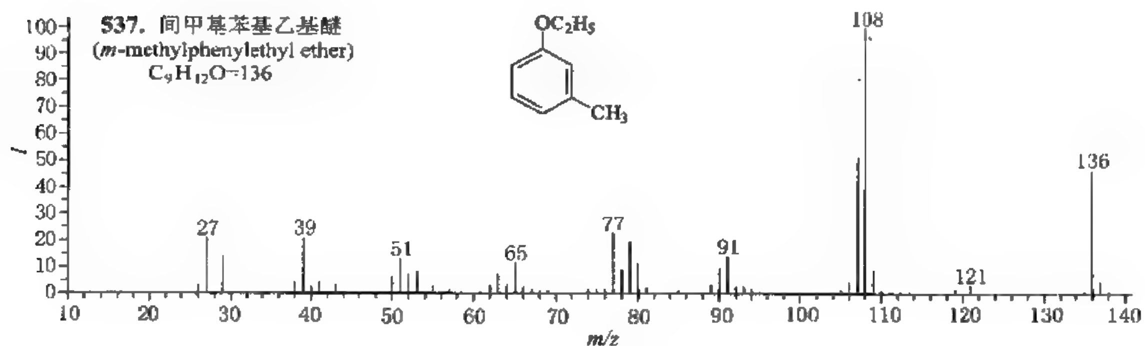


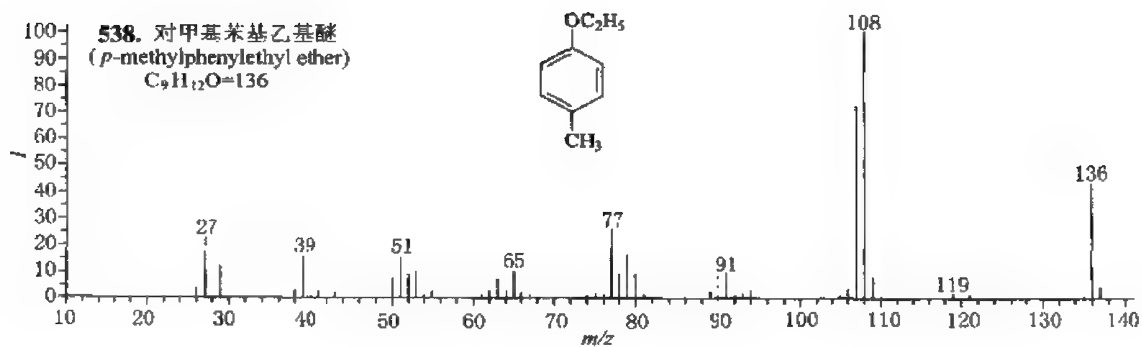



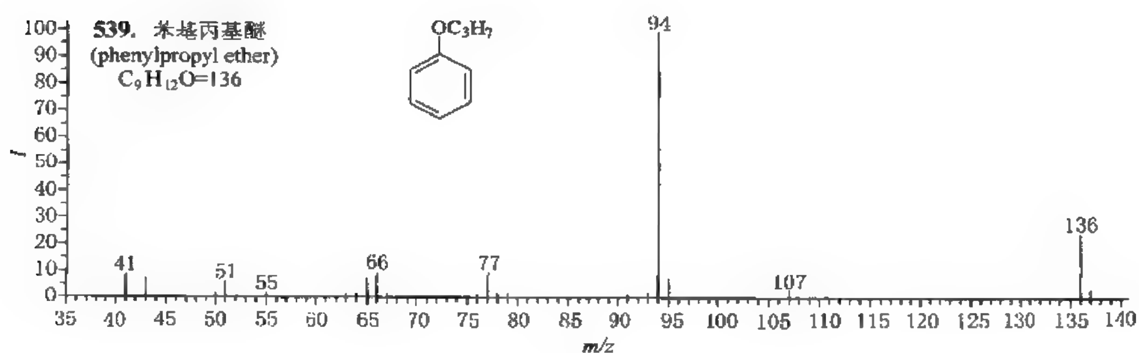

534. 间甲基茴香醚
(m-methylanisole)
C8H10O=122
OCH3
CH3
I
m/z
27
39
51
63
77
91
107
122

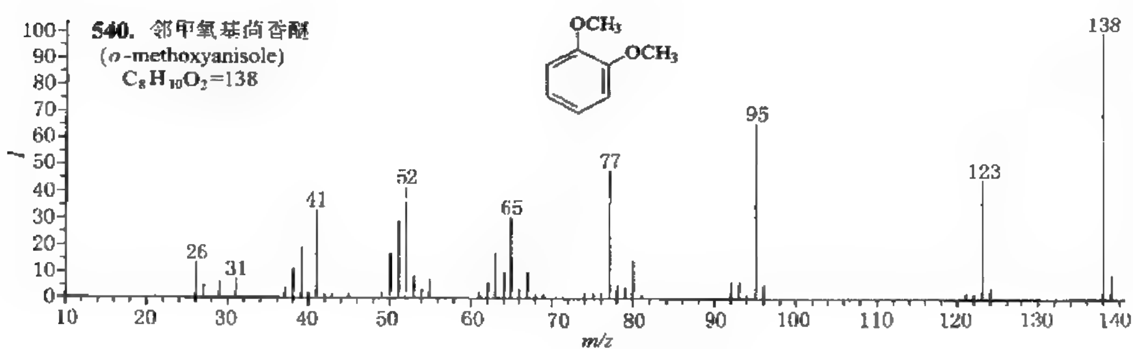

535. 对甲基茴香醚
(p-methylanisole)
C8H10O=122
OCH3
CH3
I
m/z
27
39
51
58
65
77
91
107
122

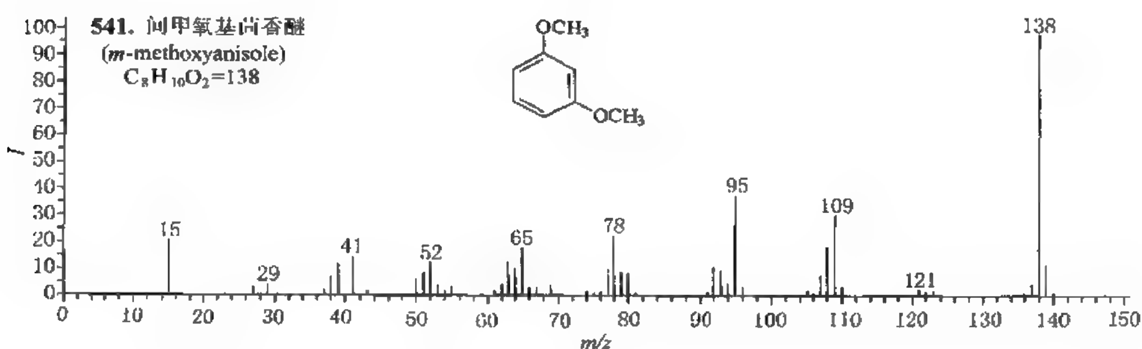

536. 苯基乙基醚
(phenylethyl ether)
C8H10O=122
OC2H5
I
m/z
28
39
51
55
66
77
94
122

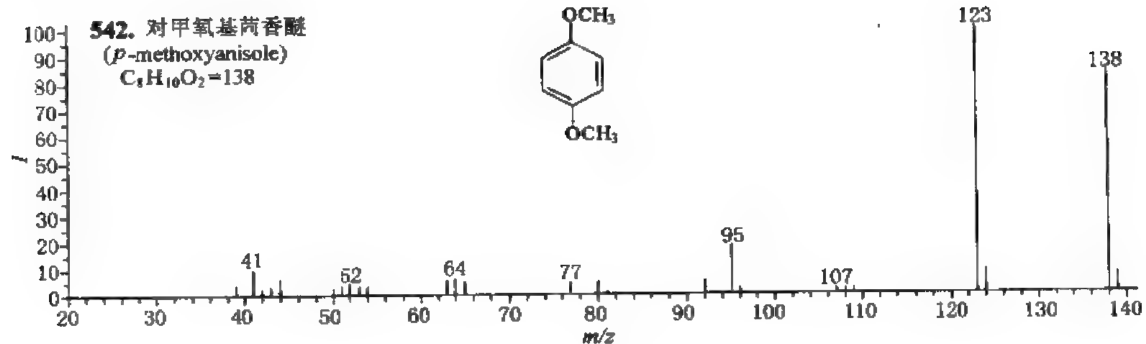

537. 间甲基苯基乙基醚
(m-methylphenylethyl ether)
C9H12O=136
OC2H5
CH3
I
m/z
27
39
51
65
77
91
108
121
136

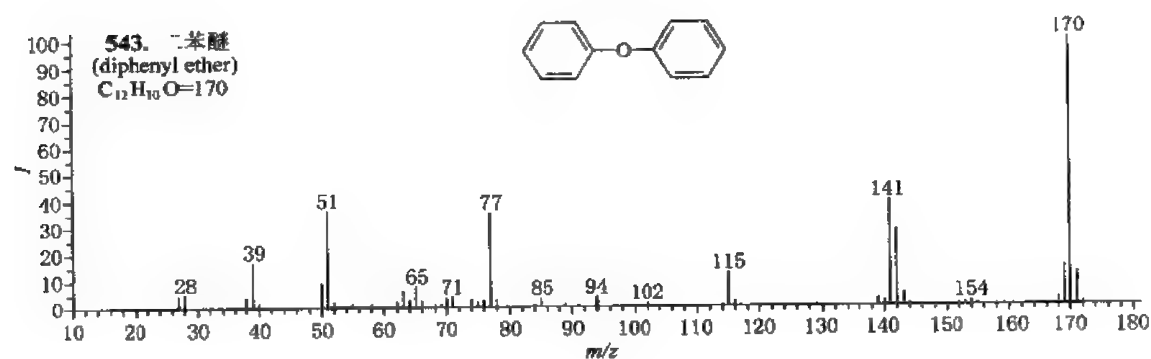

538. 对甲基苯基乙基醚
(p-methylphenylethyl ether)
C9H12O=136
OC2H5
CH3
108
136
27
39
51
65
77
91
119
I
m/z

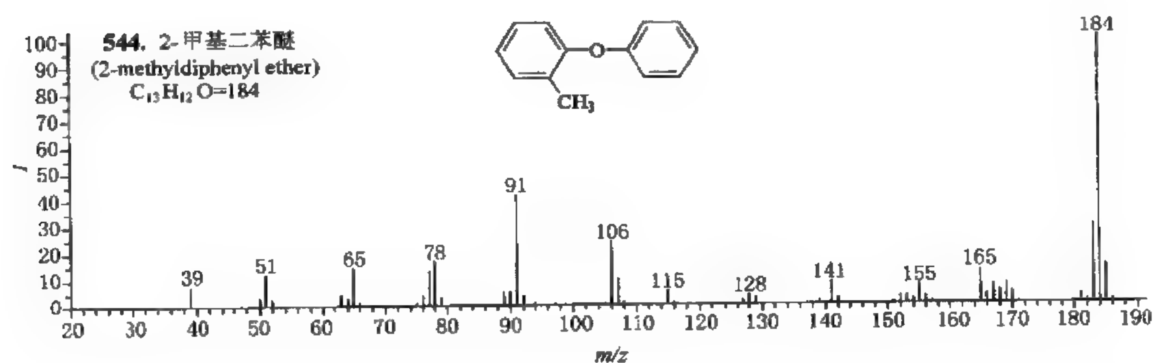

539. 苯基丙基醚
(phenylpropyl ether)
C9H12O=136
OC3H7
94
136
41
51
55
66
77
107
I
m/z

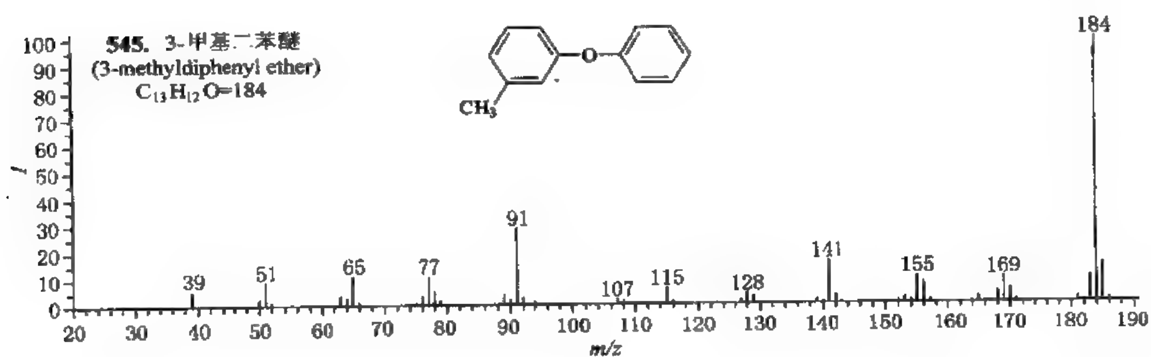

540. 邻甲氧基茴香醚
(o-methoxyanisole)
C8H10O2=138
OCH3
OCH3
138
95
123
77
52
41
65
26
31
I
m/z

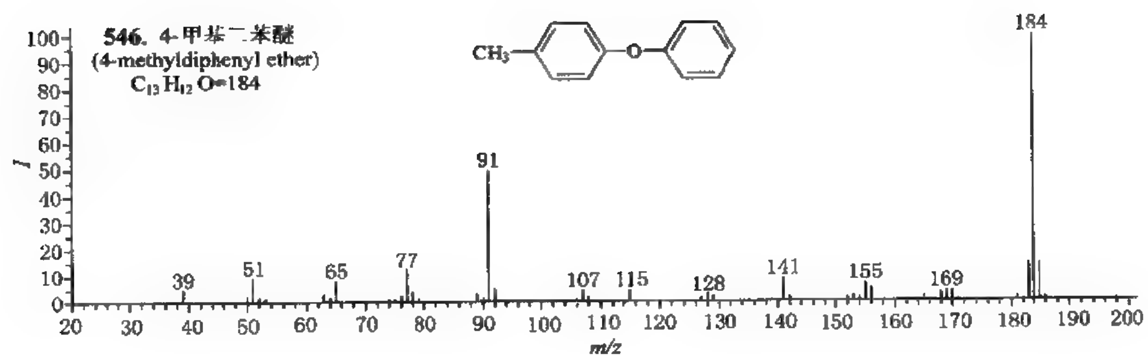

541. 间甲氧基茴香醚
(m-methoxyanisole)
C8H10O2=138
OCH3
OCH3
138
95
109
78
65
52
41
15
29
121
I
m/z


542. 对甲氧基茴香醚
(p-methoxyanisole)
$C_8H_{10}O_2$=138
OCH₃
OCH₃
123
138
95
41
52
64
77
107
I
m/z


543. 二苯醚
(diphenyl ether)
$C_{12}H_{10}O$=170
170
141
51
77
39
28
65
71
85
94
102
115
154
I
m/z


544. 2-甲基二苯醚
(2-methyldiphenyl ether)
$C_{13}H_{12}O$=184
CH₃
184
91
106
39
51
65
78
115
128
141
155
165
I
m/z


545. 3-甲基二苯醚
(3-methyldiphenyl ether)
$C_{13}H_{12}O$=184
CH₃
184
91
39
51
65
77
107
115
128
141
155
169
I
m/z


546. 4-甲基二苯醚
(4-methyldiphenyl ether)
C13 H12 O=184
CH3
O
I
m/z
184
91
39
51
65
77
107
115
128
141
155
169

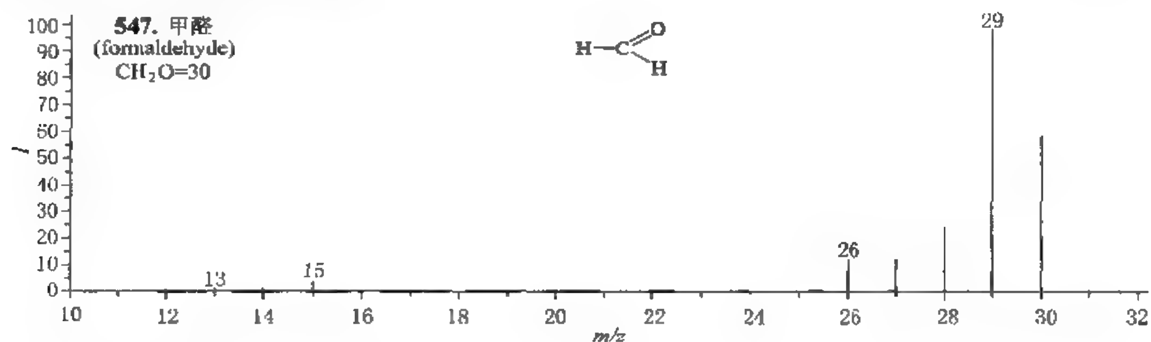
# 第六章　醛　和　酮

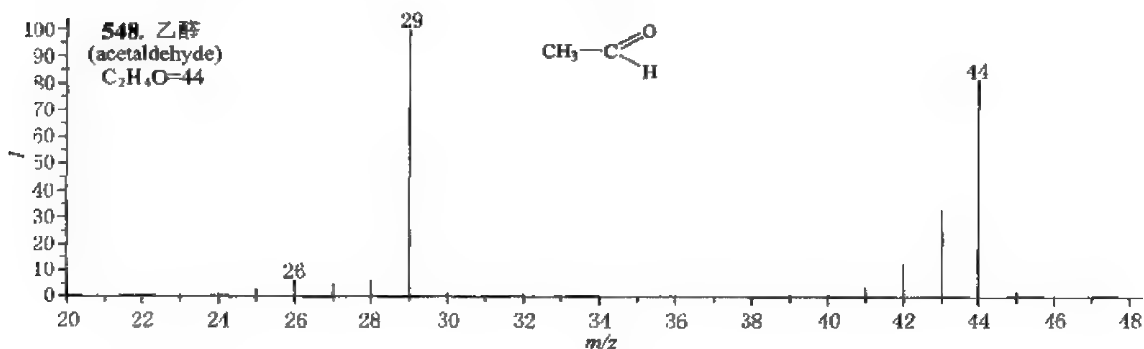
## 第一节　醛　　类

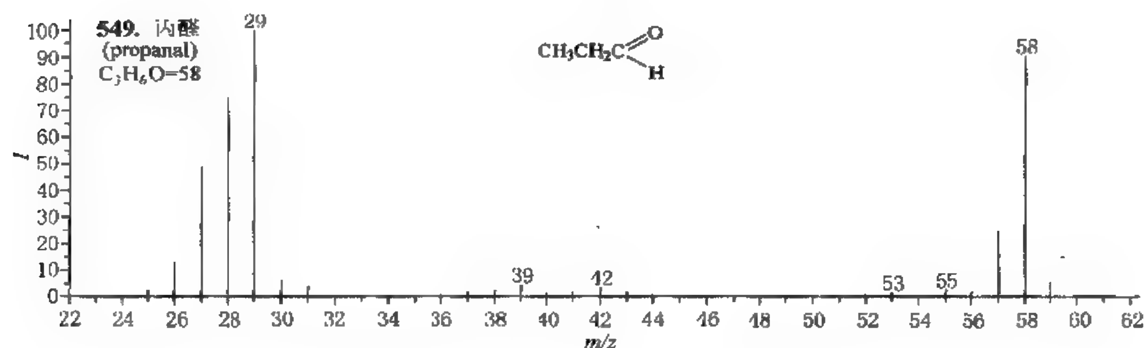
### 一、脂肪醛类

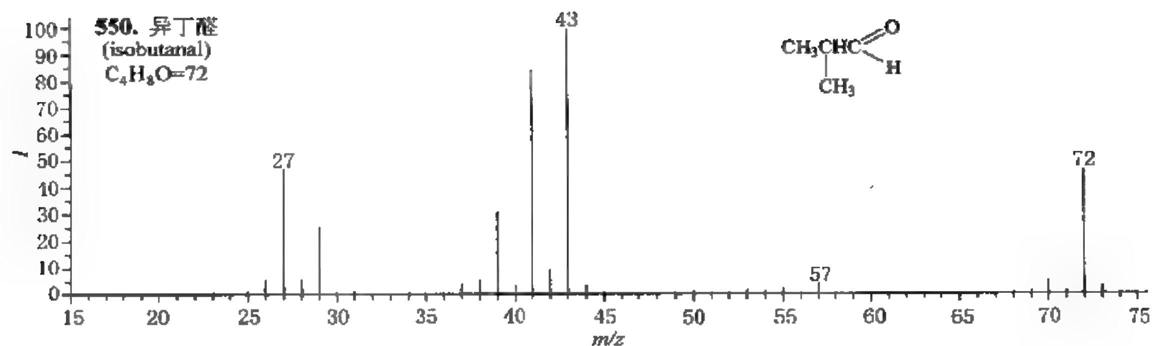
（1）甲醛（547）、乙醛（548）、丙醛（549）和异丁醛的主要裂解是 M－H，M－$CH_3$ 和 M－$C_2H_5$。

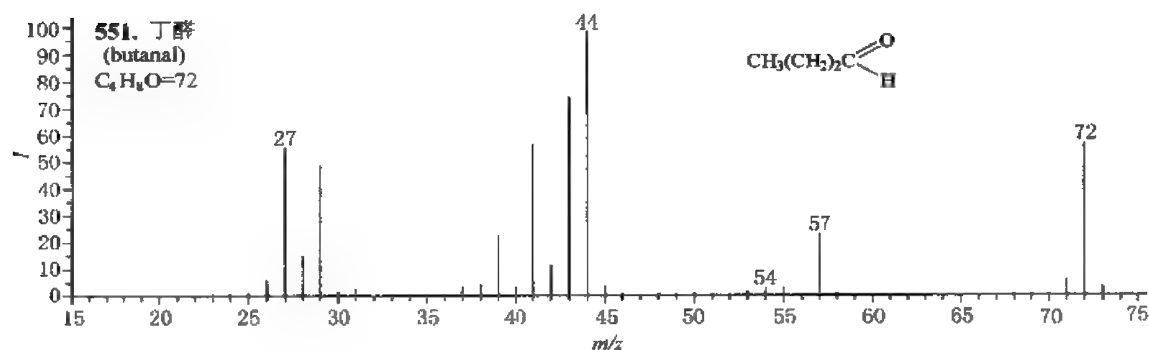
（2）自丁醛（551）起，以上各直链醛都能进行麦氏重排裂解，生成含氧离子 $m/z$ 44 和不含氧离子 M-44 两片互补离子。

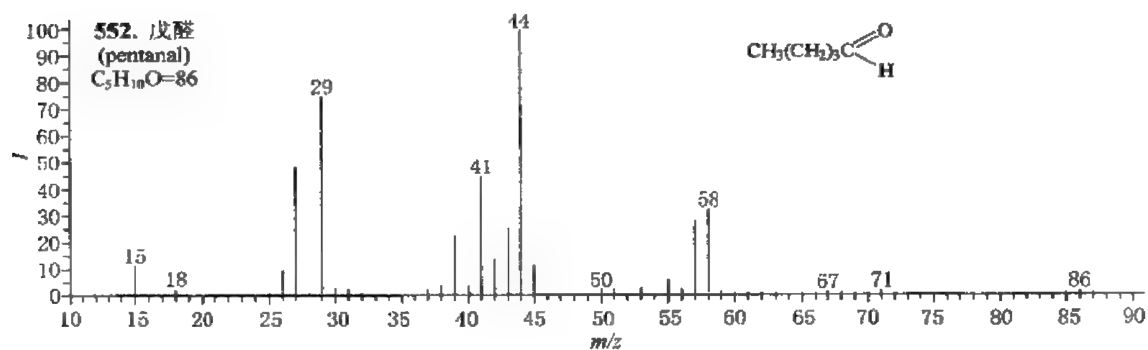


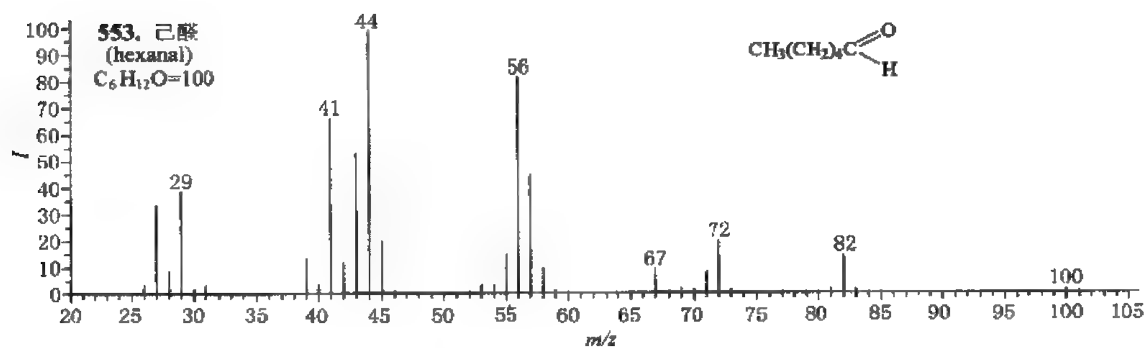



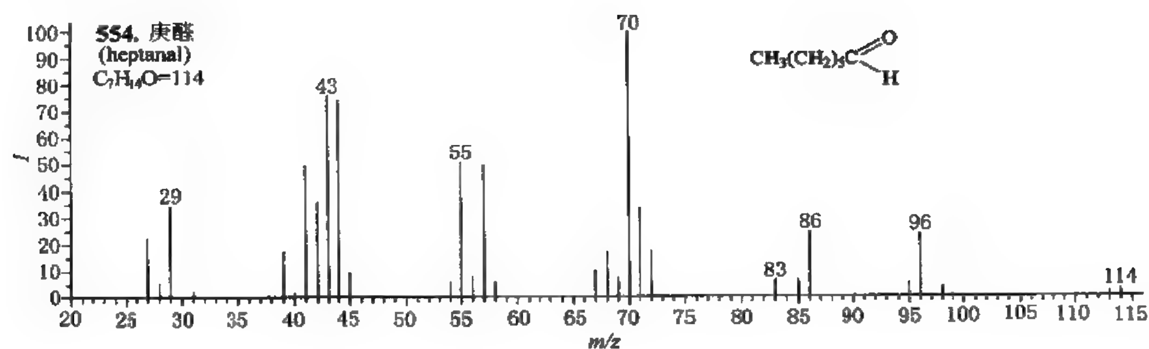




550. 异丁醛
(isobutanal)
$C_4H_8O$=72
$CH_3CHC(=O)H$ / $CH_3$
43
27
72
57
I
m/z

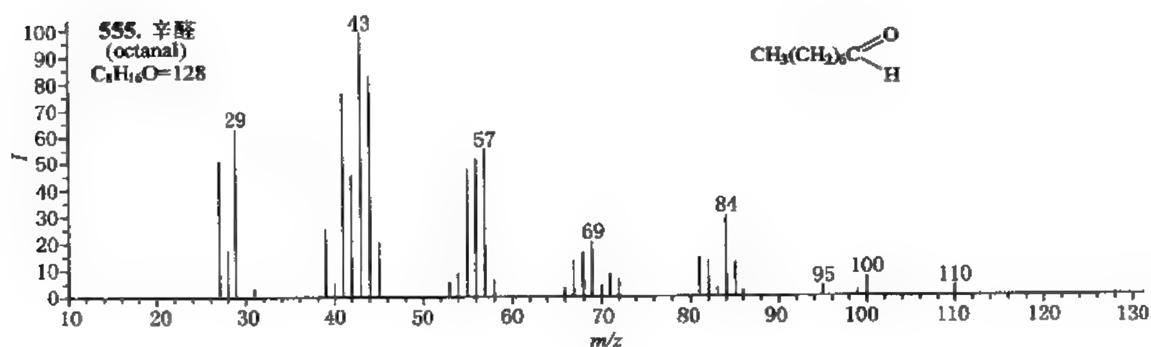

551. 丁醛
(butanal)
$C_4H_8O$=72
$CH_3(CH_2)_2C(=O)H$
44
27
72
57
54
I
m/z


552. 戊醛
(pentanal)
$C_5H_{10}O$=86
$CH_3(CH_2)_3C(=O)H$
44
29
41
58
15
18
50
67
71
86
I
m/z

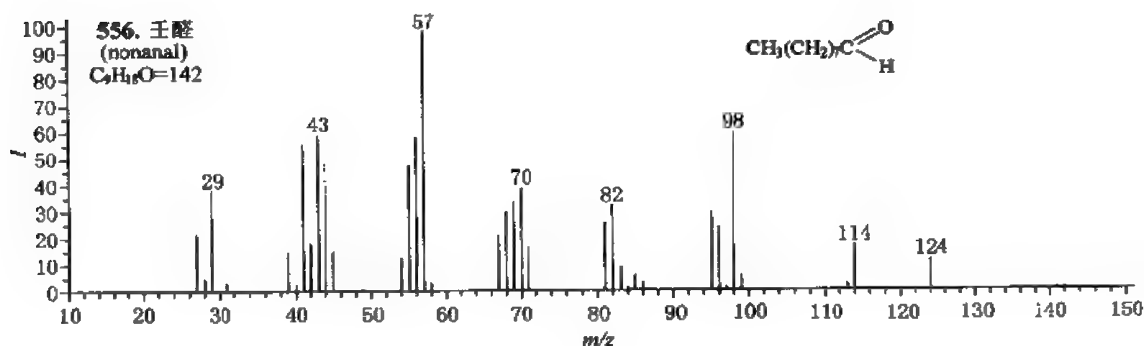

553. 己醛
(hexanal)
$C_6H_{12}O$=100
$CH_3(CH_2)_4C(=O)H$
44
56
41
29
72
67
82
100
I
m/z



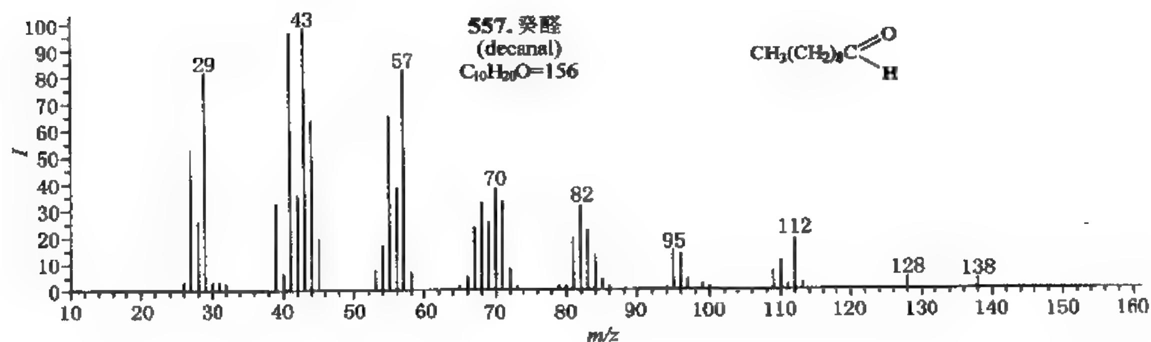
554. 庚醛
(heptanal)
$C_7H_{14}O$=114
$CH_3(CH_2)_5CHO$
I
m/z

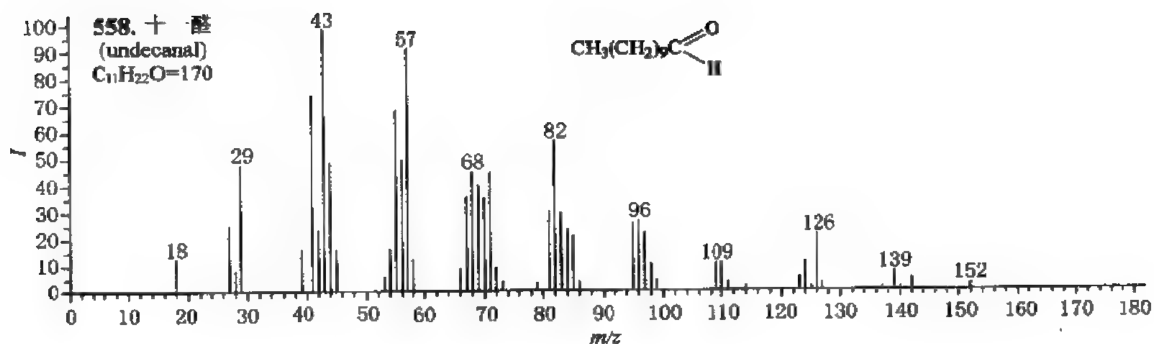
555. 辛醛
(octanal)
$C_8H_{16}O$=128
$CH_3(CH_2)_6CHO$
I
m/z

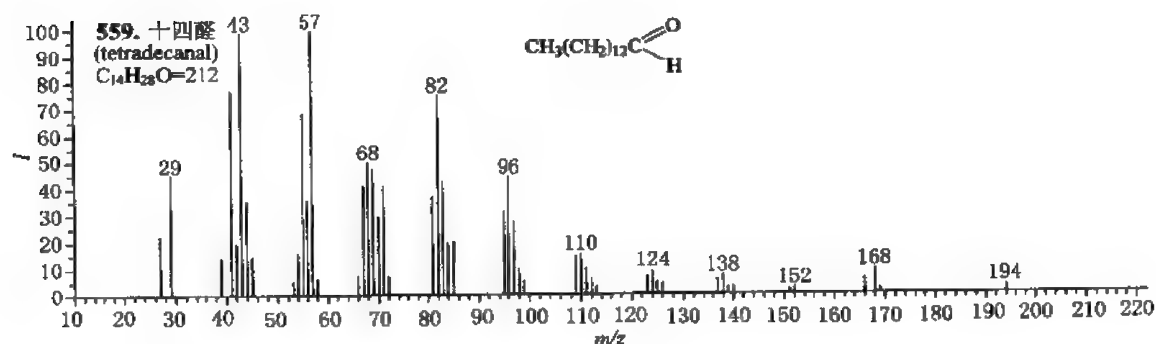
556. 壬醛
(nonanal)
$C_9H_{18}O$=142
$CH_3(CH_2)_7CHO$
I
m/z

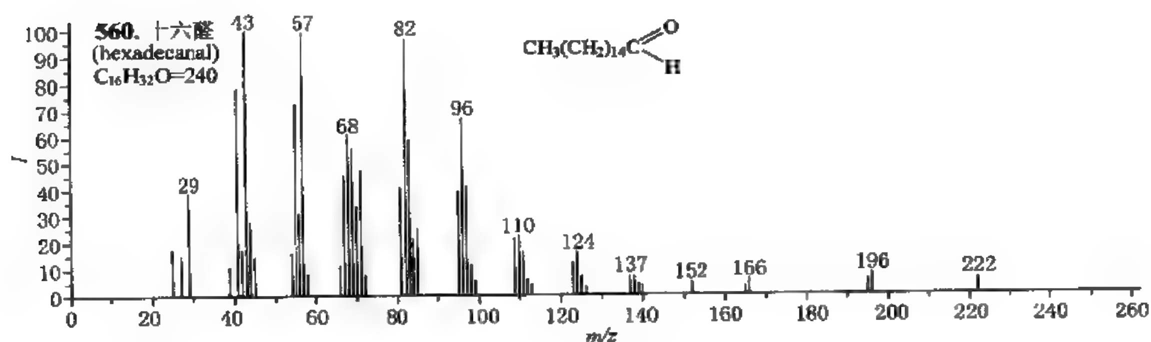
557. 癸醛
(decanal)
$C_{10}H_{20}O$=156
$CH_3(CH_2)_8CHO$
I
m/z



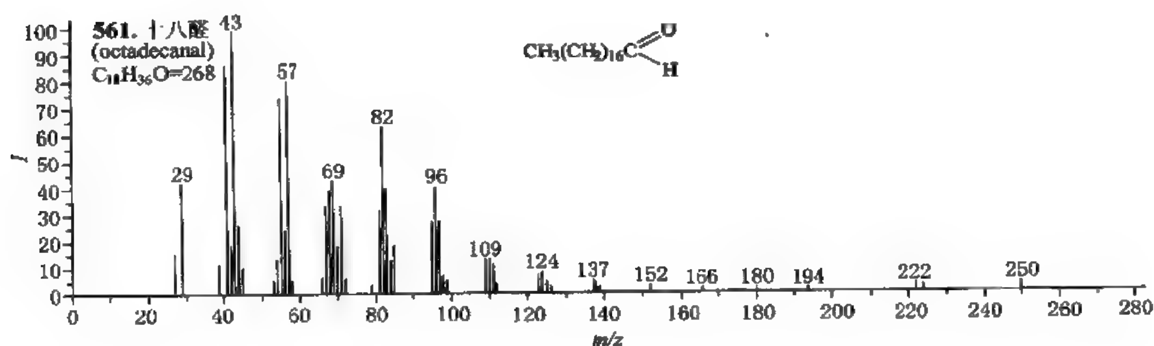
558. 十一醛
(undecanal)
$C_{11}H_{22}O$=170
$CH_3(CH_2)_9CHO$
I
m/z

559. 十四醛
(tetradecanal)
$C_{14}H_{28}O$=212
$CH_3(CH_2)_{12}CHO$
I
m/z

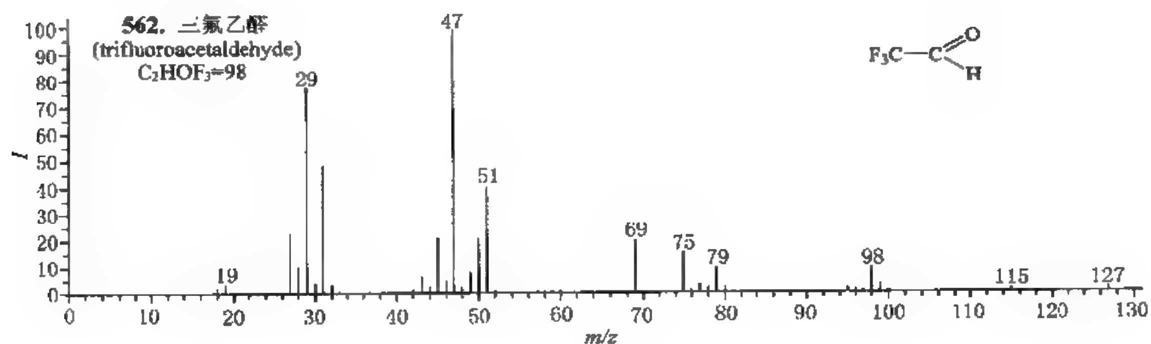
560. 十六醛
(hexadecanal)
$C_{16}H_{32}O$=240
$CH_3(CH_2)_{14}CHO$
I
m/z

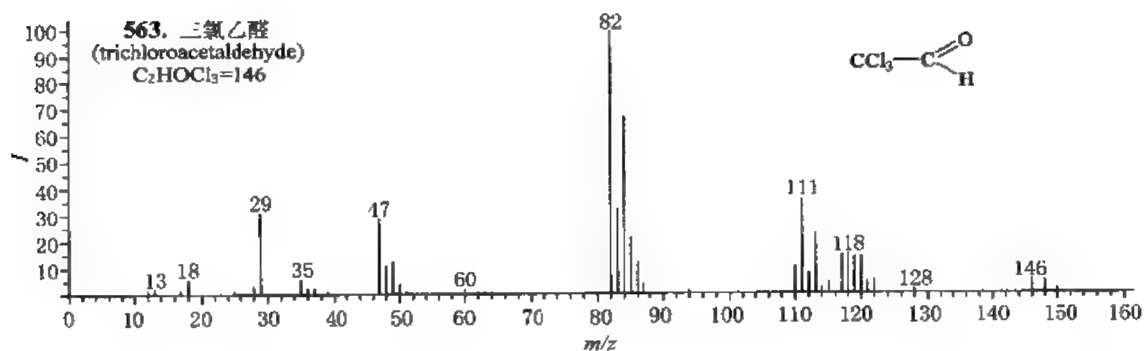



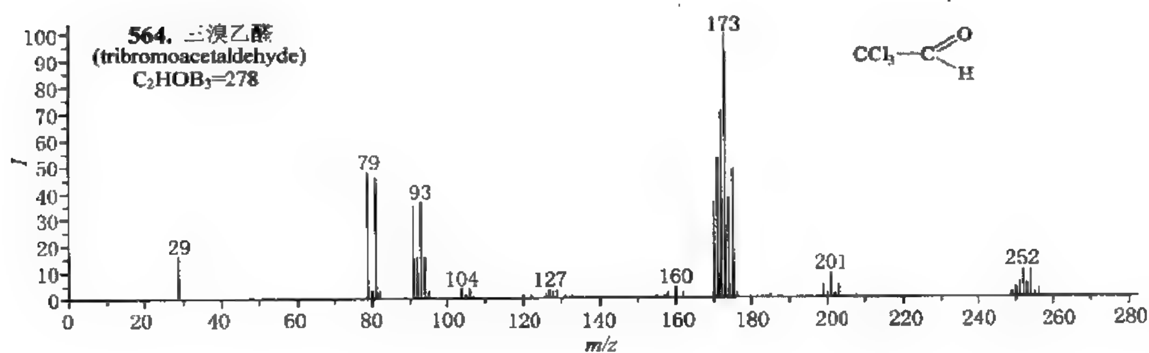
561. 十八醛
(octadecanal)
$C_{18}H_{36}O$=268
$CH_3(CH_2)_{16}CHO$
I
m/z

## 二、卤代脂肪醛类

3 个三卤乙醛（562～564）的主要裂解是 M－X，M－CHO，并有 $CX_3$，$CX_2$ 和 CX 离子，甲酰基离子也存在。

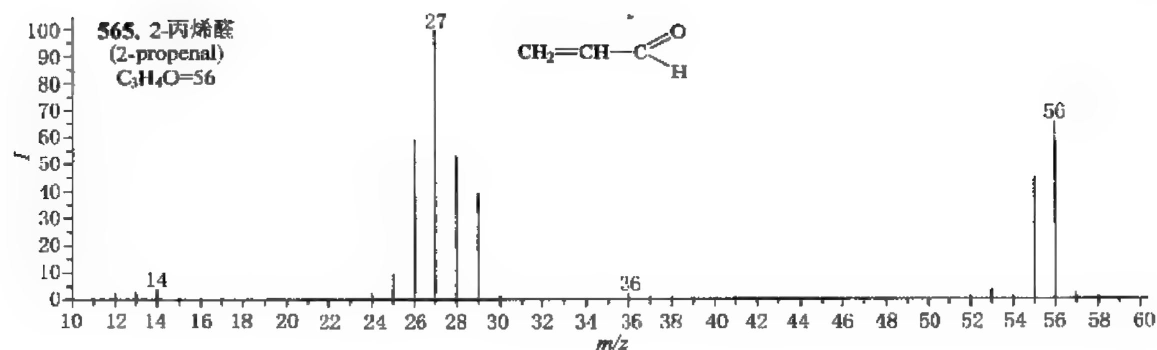


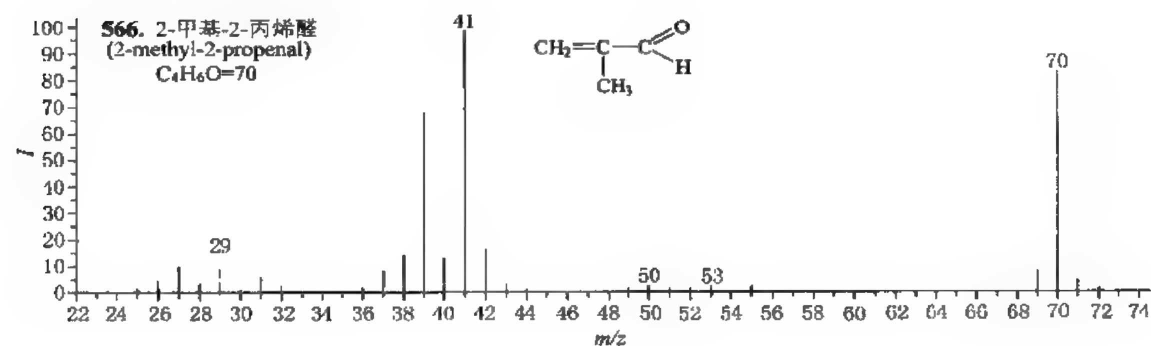




## 三、烯 醛 类

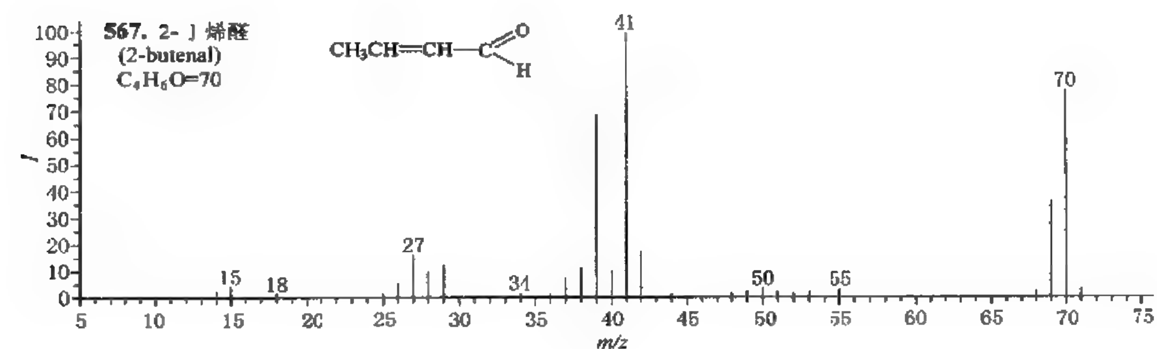
几个烯醛类化合物（565～568）都出现了 M－CHO 离子。



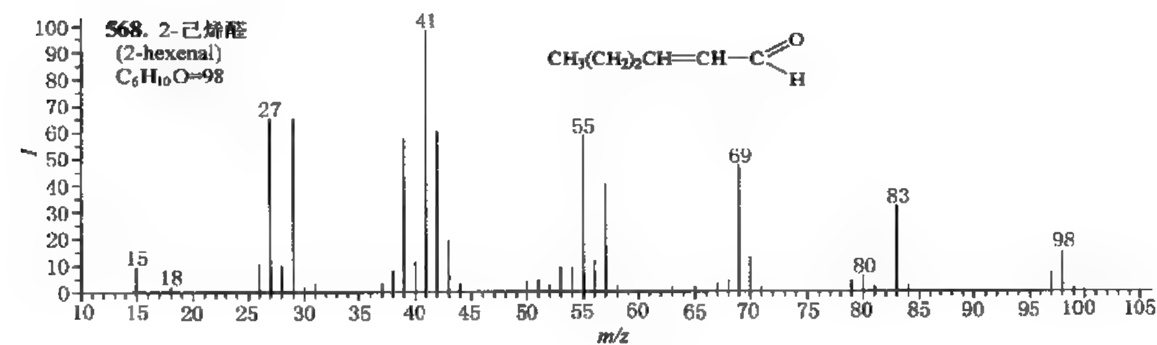
565. 2-丙烯醛
(2-propenal)
$C_3H_4O=56$
$CH_2=CH-C(=O)H$
27
56
14
36
I
m/z

566. 2-甲基-2-丙烯醛
(2-methyl-2-propenal)
$C_4H_6O=70$
$CH_2=C(CH_3)-C(=O)H$
41
70
29
50
53
I
m/z

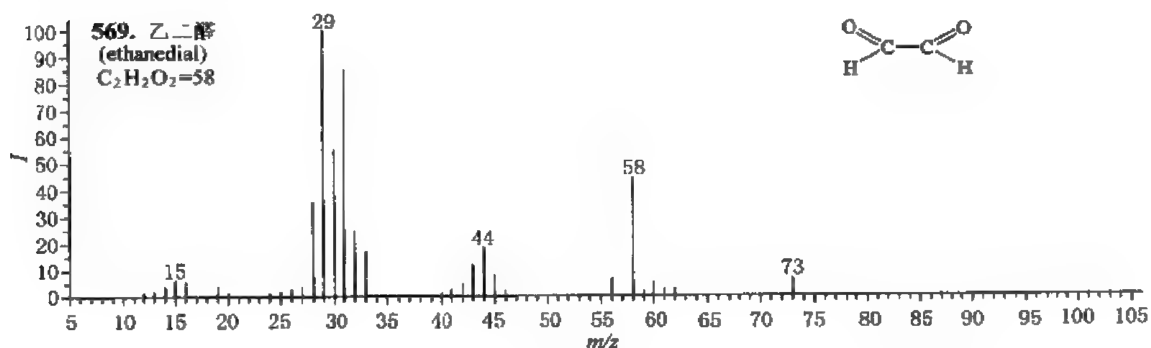
567. 2-丁烯醛
(2-butenal)
$C_4H_6O=70$
$CH_3CH=CH-C(=O)H$
41
70
27
15
18
34
50
55
I
m/z

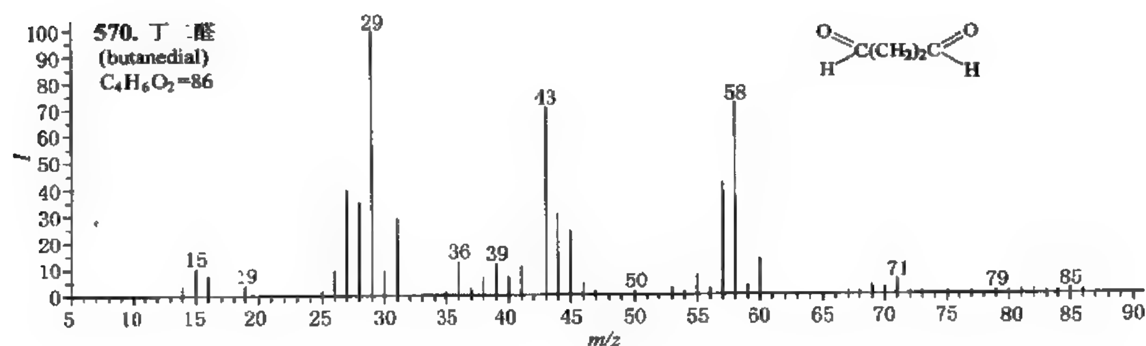



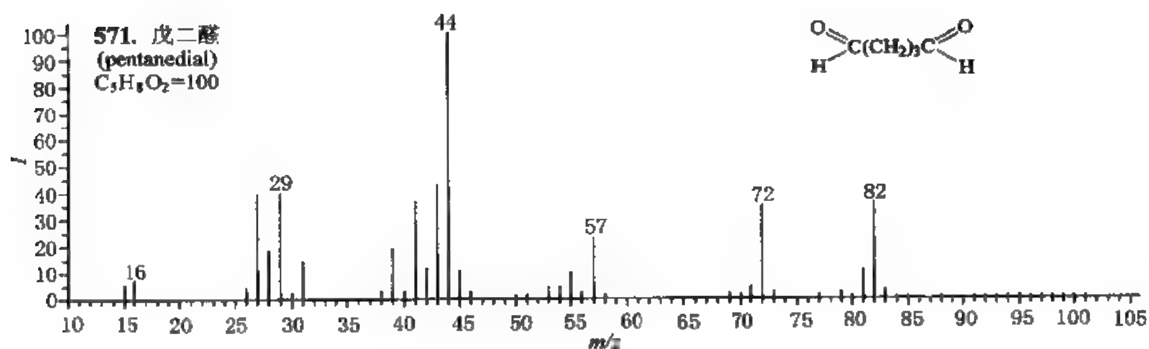
568. 2-己烯醛
(2-hexenal)
$C_6H_{10}O=98$
$CH_3(CH_2)_2CH=CH-C(=O)H$
41
27
55
69
83
98
80
15
18
I
m/z

## 四、二 醛 类

二醛类（569～571）都有 M－CHO 离子，戊二醛能进行麦氏重排裂解生成离子 $m/z$ 44。

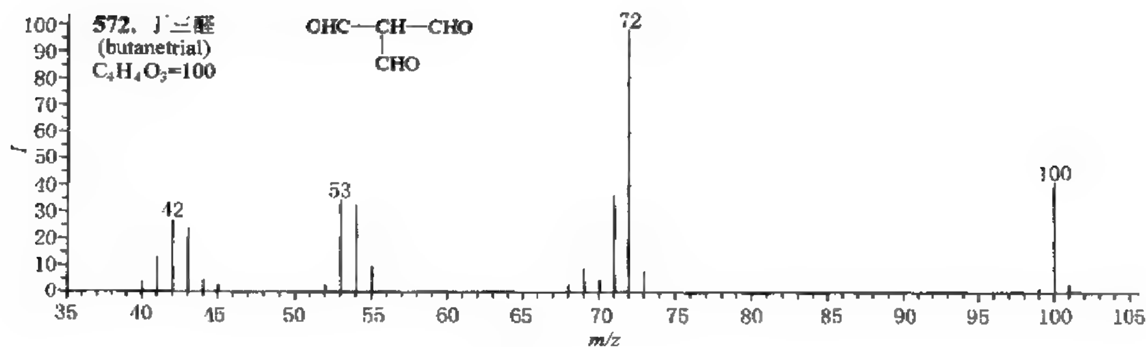



## 五、三 醛 类

丁三醛（572）的主要裂解是失去一氧化碳和甲酰基。




## 六、芳香醛类

（1）苯甲醛（573）的裂解途径是 M－H－CO－$C_2H_2$。

（2）甲基取代的苯甲醛类（574～576）的裂解是再多失去一分子乙炔，即 M－H－CO－$C_2H_2$－$C_2H_2$。

（3）二甲基取代的苯甲醛类（577～579）主要裂解是 M－H－CO。

（4）乙基苯甲醛（580）有两条裂解途径，即 M－H－CO 和 M－$CH_3$－CO。

（5）羟基苯甲醛类（581～583）的裂解类似于甲基取代者，即 M－H－CO－$C_2H_2$－$C_2H_2$，但邻位取代者能失水，对位取代者 M－H 离子最强，因有共振离子形成。

（6）甲氧基苯甲醛类（584～586）的裂解次序为 M－H－CO－$CH_2O$，离子 $m/z$ 92 来自 M－$CH_3$－CHO。

（7）甲基和邻位羟基二取代的苯甲醛类（587～589），主要裂解途径有两条，即 M－H－CO－CO 和 M－$H_2O$－CO。甲基和非邻位羟基二取代的苯甲醛类（590，591）只有第一条裂解途径。

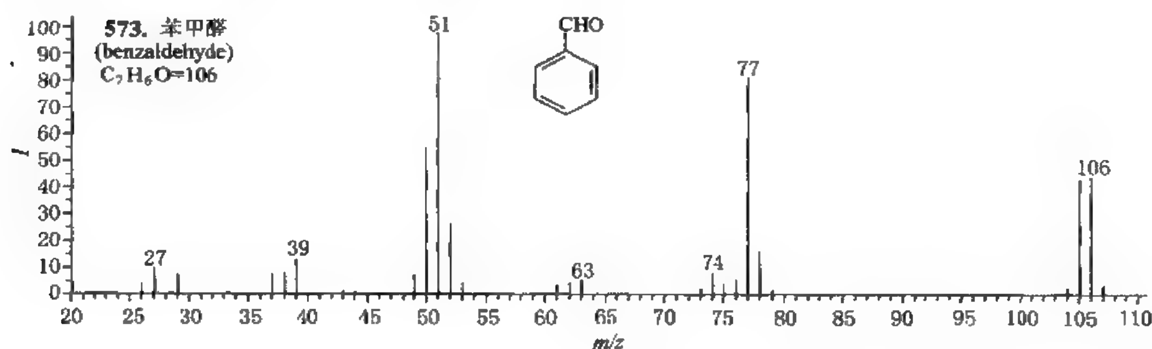
（8）3-羟基-4-甲氧基苯甲醛也有两条裂解途径，即 M－H－CO－CO－CO 和 M－$CH_3$－CO－CO－CO。

（9）氟代苯甲醛类（593，594）的裂解途径是 M－H－CO－F，氯代苯甲醛类（595～597）的裂解途径是 M－H－CO－Cl－$C_2H_2$。

（10）亚硝基苯甲醛（598）的裂解途径是 M－NO－CO－$C_2H_2$。

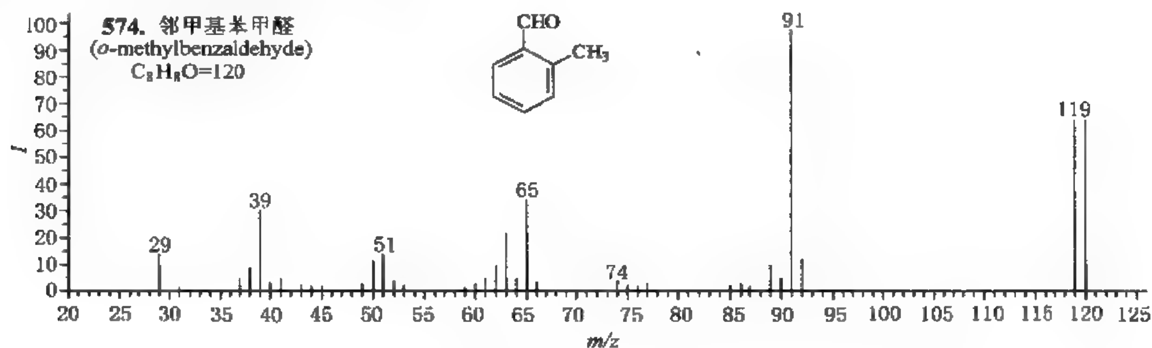
（11）二甲氨基苯甲醛（599）的主要裂解是 M－H，次要裂解是 M－N$(CH_3)_2$－CO。

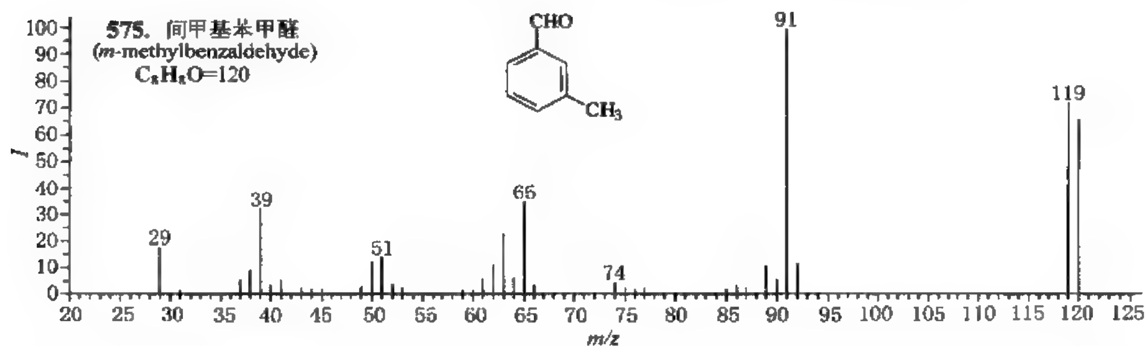
（12）胡椒醛（600）的裂解途径是 M－H－CO－$CH_2O$－$C_2H_2$ 和 M－H－$CH_2O$－CO－$C_2H_2$。

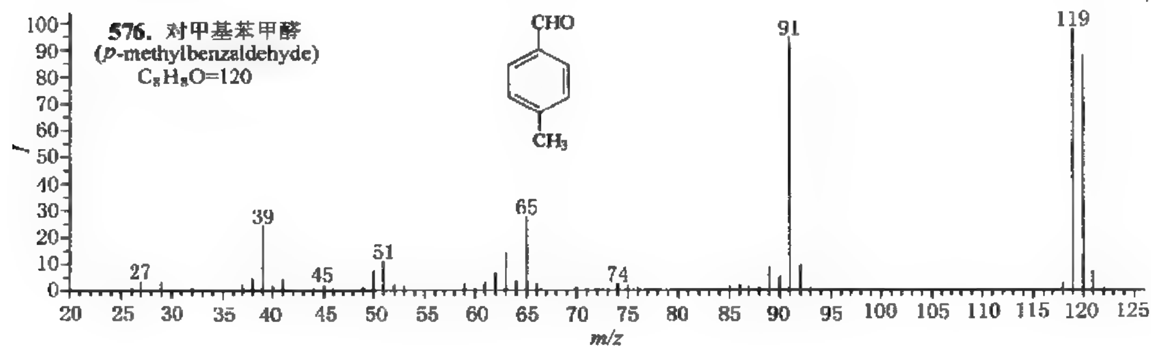


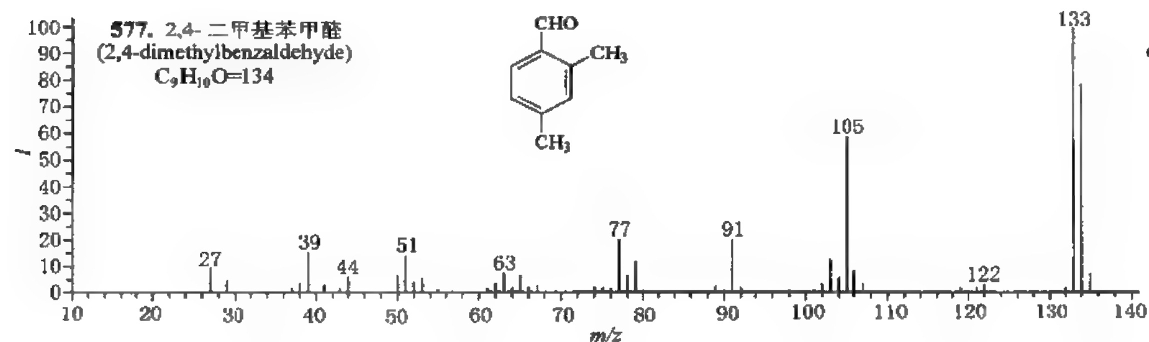
（13）苯二甲醛类（601，602）的主要裂解途径是M－H－CO－CO－$C_2H_2$，邻苯二甲醛另有M－CO－CO。

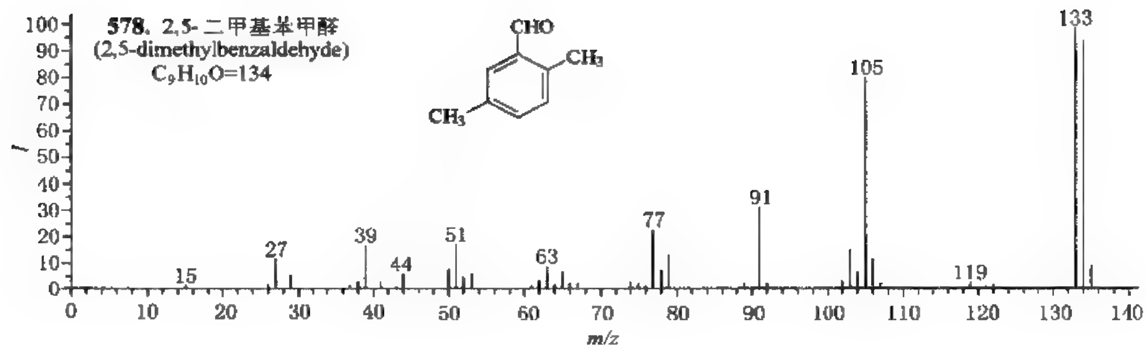
（14）呋喃醛类（603～607）的M－H离子较强，裂解途径是先失甲酰基，然后是失一氧化碳，直到所有的氧原子失尽为止。

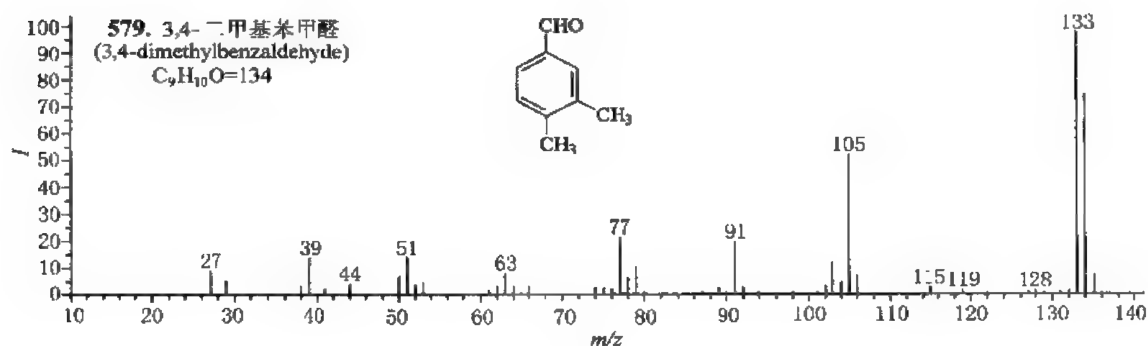


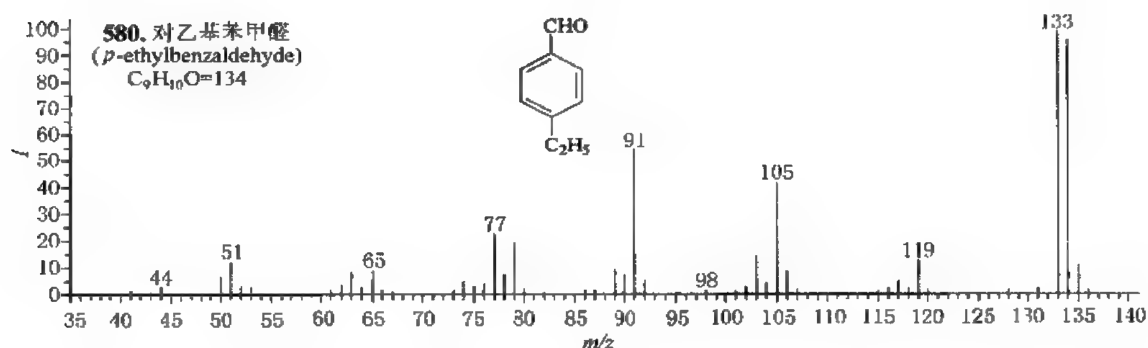



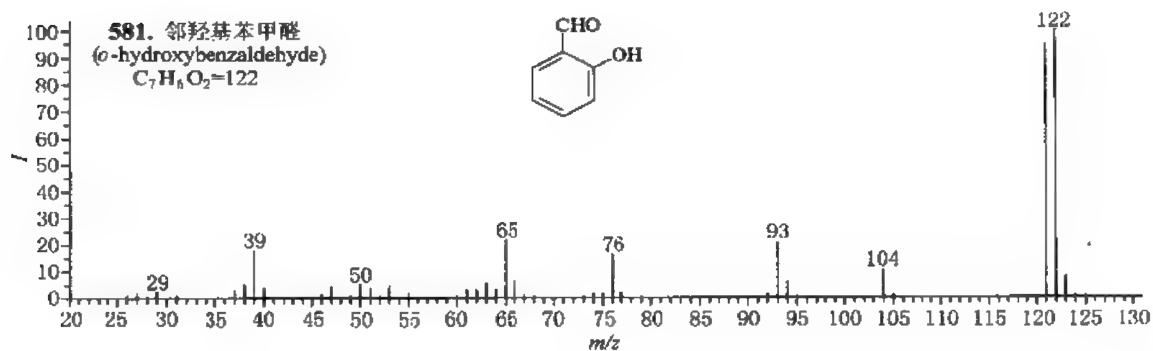



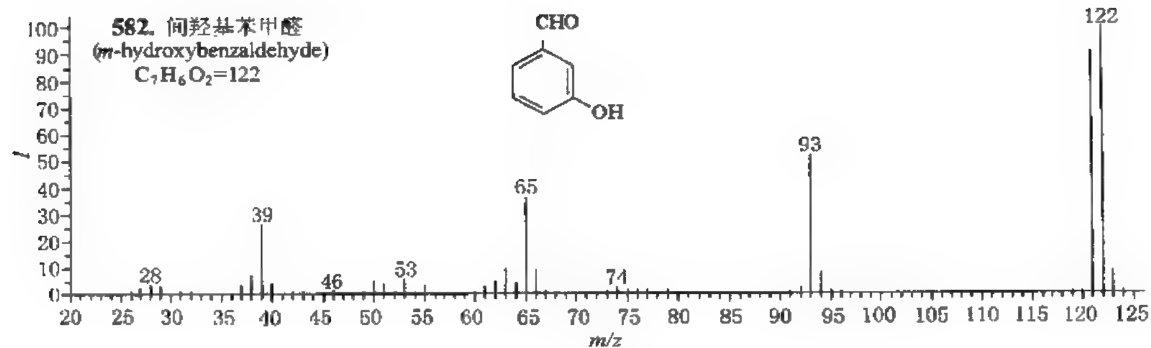



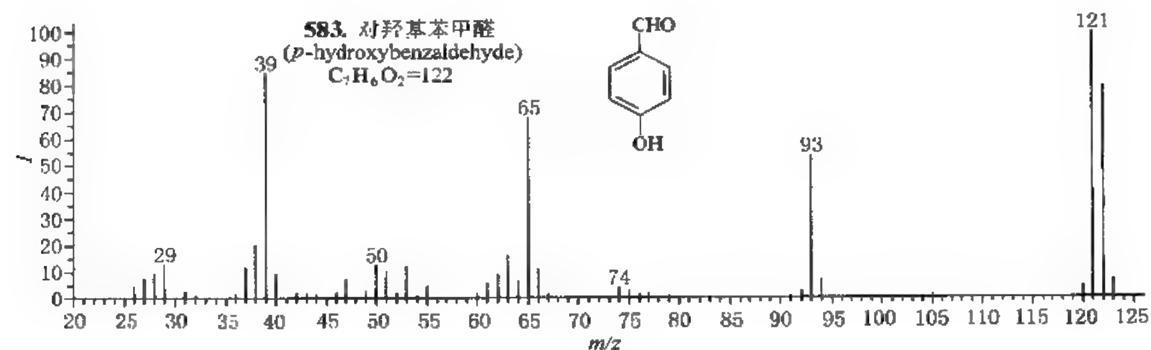

578. 2,5-二甲基苯甲醛
(2,5-dimethylbenzaldehyde)
$C_9H_{10}O$=134
CHO
$CH_3$
$CH_3$
I
m/z

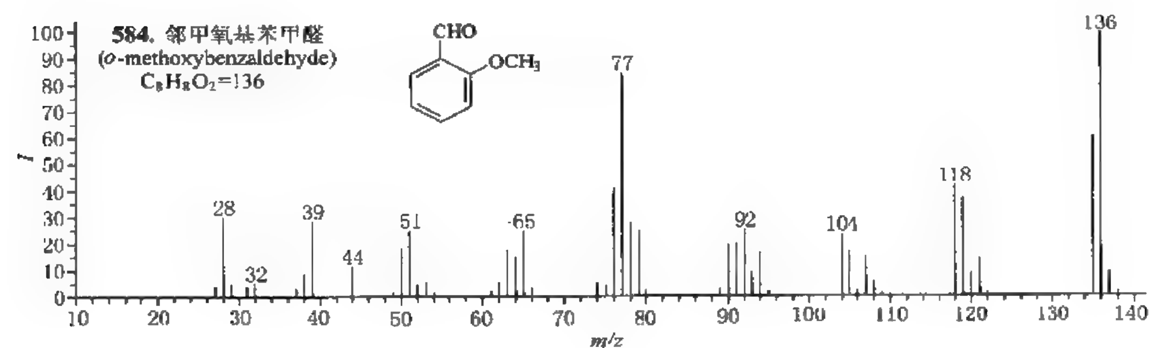

579. 3,4-二甲基苯甲醛
(3,4-dimethylbenzaldehyde)
$C_9H_{10}O$=134
CHO
$CH_3$
$CH_3$
I
m/z

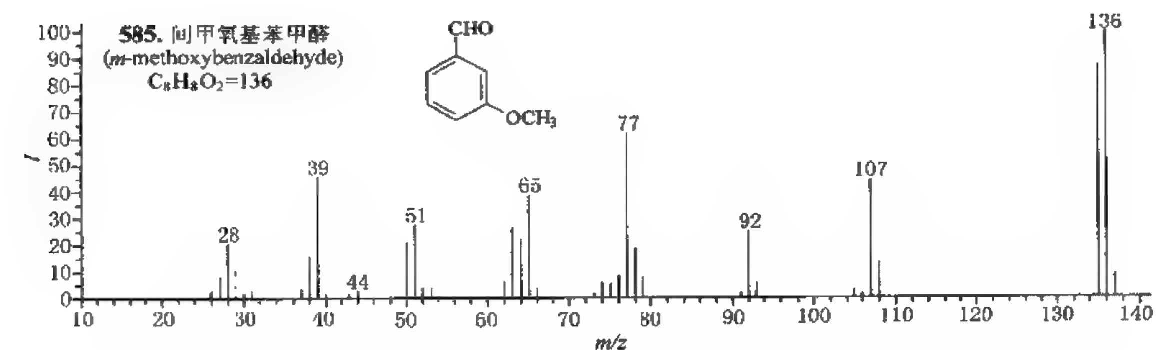

580. 对乙基苯甲醛
(p-ethylbenzaldehyde)
$C_9H_{10}O$=134
CHO
$C_2H_5$
I
m/z

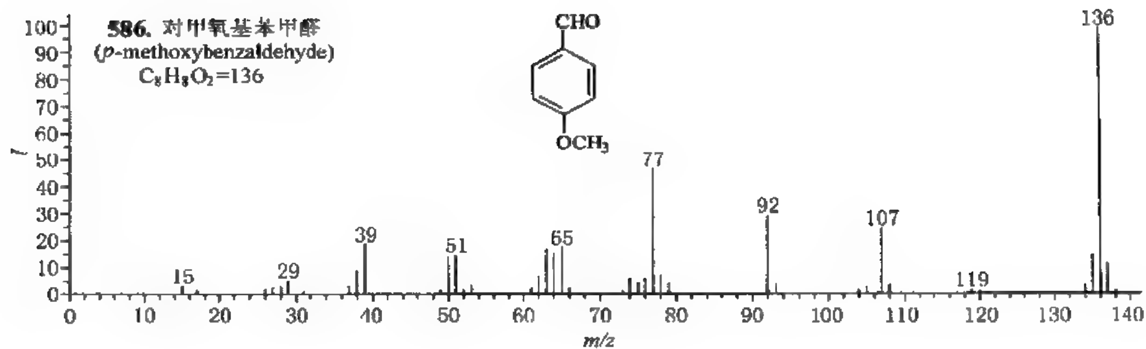

581. 邻羟基苯甲醛
(o-hydroxybenzaldehyde)
$C_7H_6O_2$=122
CHO
OH
I
m/z

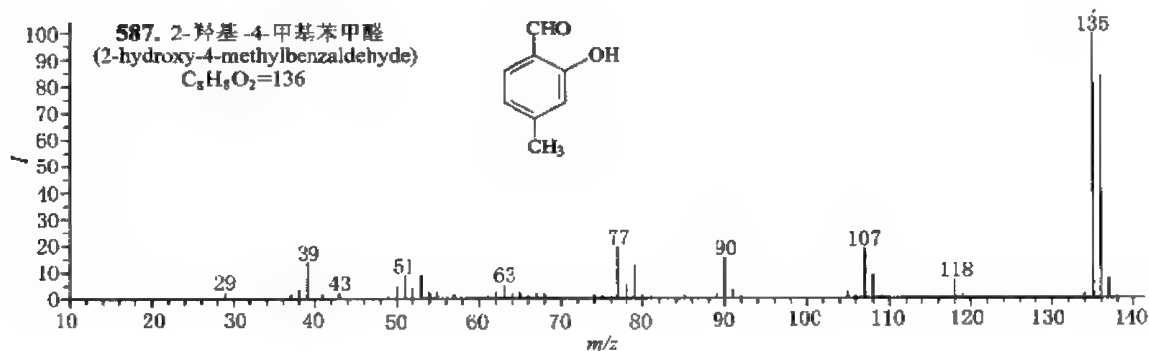

582. 间羟基苯甲醛
(m-hydroxybenzaldehyde)
C7H6O2=122
CHO
OH
122
93
65
39
28
46
53
74
I
m/z

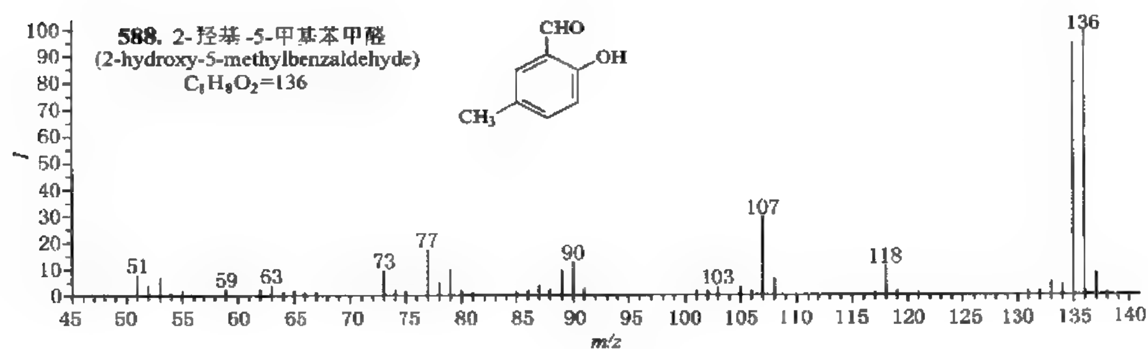

583. 对羟基苯甲醛
(p-hydroxybenzaldehyde)
C7H6O2=122
CHO
OH
121
39
65
93
29
50
74
I
m/z

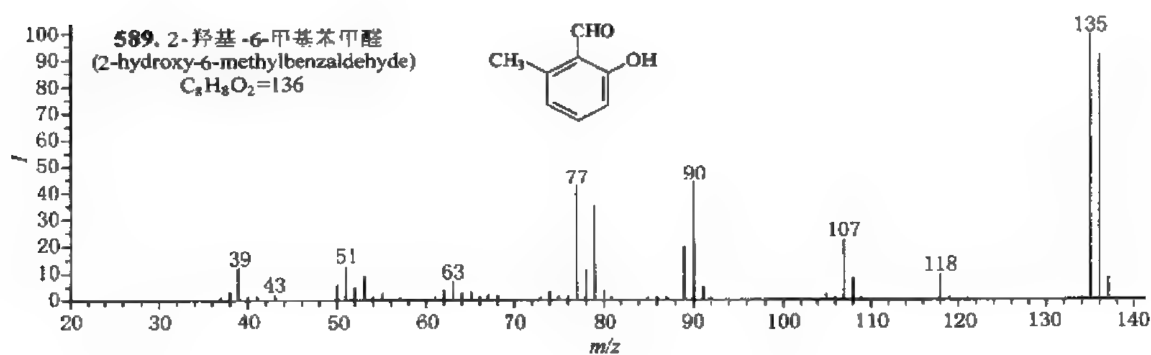

584. 邻甲氧基苯甲醛
(o-methoxybenzaldehyde)
C8H8O2=136
CHO
OCH3
136
77
118
28
39
44
32
51
65
92
104
I
m/z

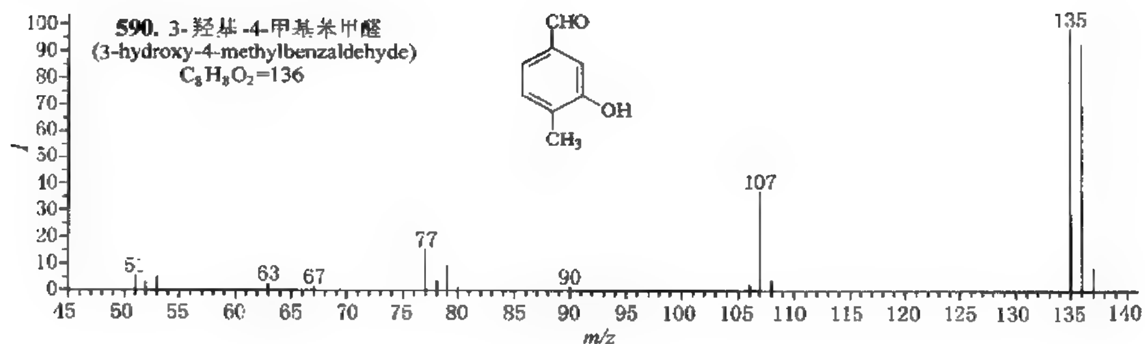

585. 间甲氧基苯甲醛
(m-methoxybenzaldehyde)
C8H8O2=136
CHO
OCH3
136
77
39
65
107
51
92
28
44
I
m/z

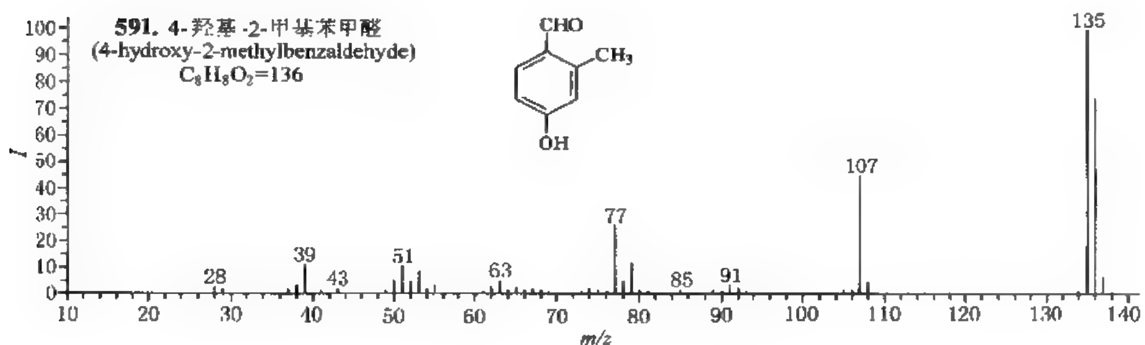

586. 对甲氧基苯甲醛
(p-methoxybenzaldehyde)
$C_8H_8O_2$=136
CHO
$OCH_3$
136
77
92
107
39
51
65
29
15
119
I
m/z

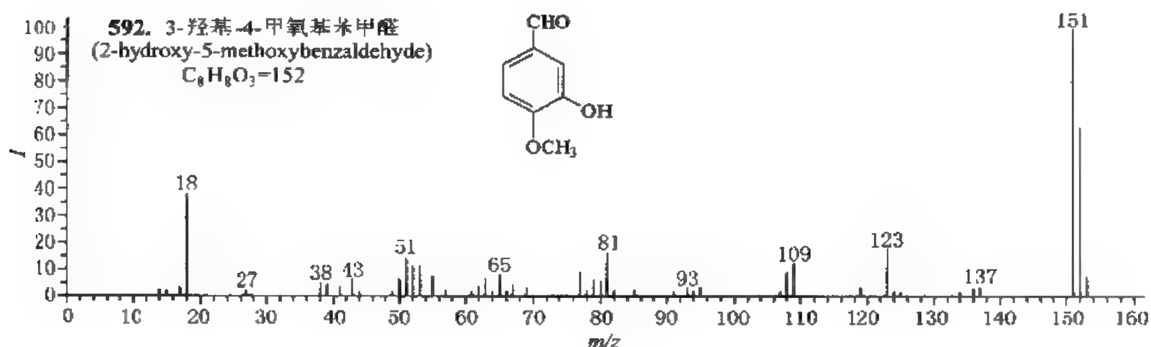

587. 2-羟基-4-甲基苯甲醛
(2-hydroxy-4-methylbenzaldehyde)
$C_8H_8O_2$=136
CHO
OH
$CH_3$
135
77
107
90
39
51
118
63
29
43
I
m/z

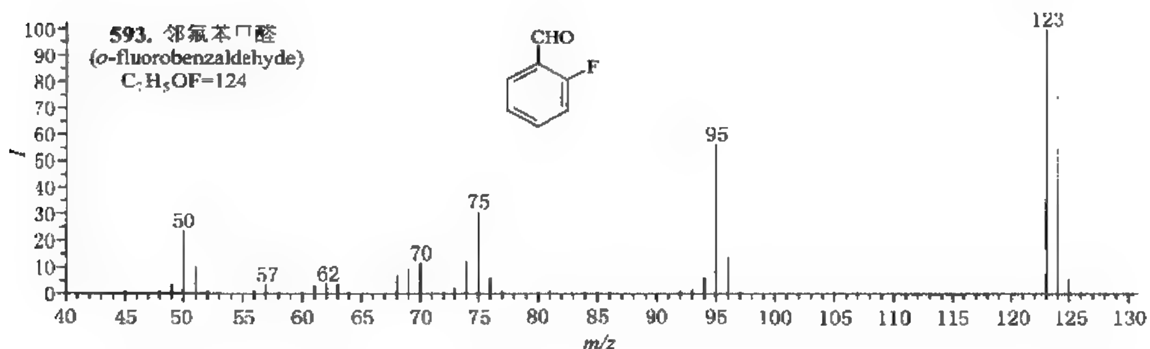

588. 2-羟基-5-甲基苯甲醛
(2-hydroxy-5-methylbenzaldehyde)
$C_8H_8O_2$=136
CHO
OH
$CH_3$
136
107
77
73
90
118
51
59
63
103
I
m/z

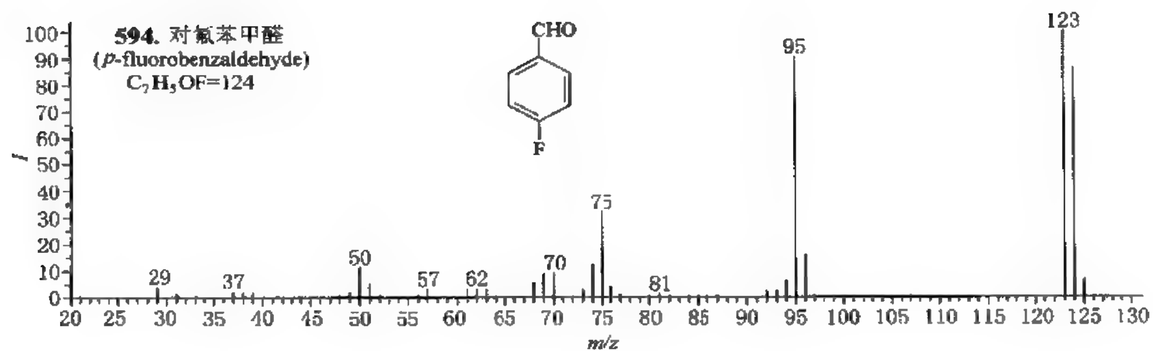

589. 2-羟基-6-甲基苯甲醛
(2-hydroxy-6-methylbenzaldehyde)
$C_8H_8O_2$=136
CHO
$CH_3$
OH
135
77
90
107
39
51
63
43
118
I
m/z

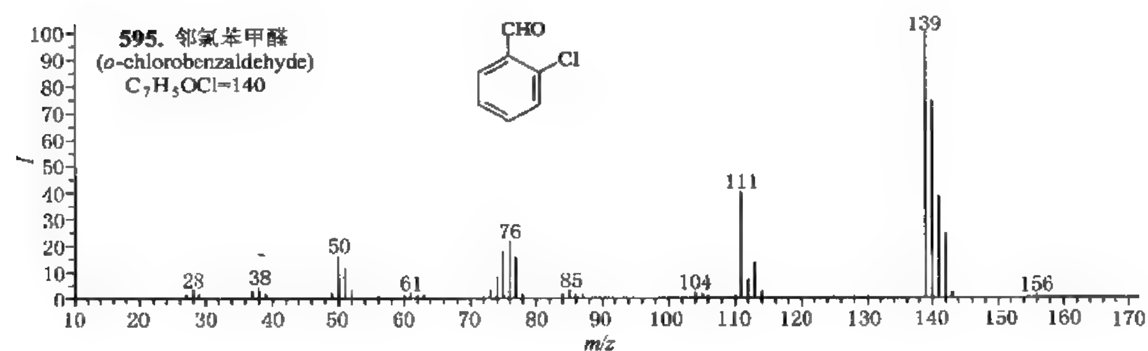

590. 3-羟基-4-甲基苯甲醛
(3-hydroxy-4-methylbenzaldehyde)
C8H8O2=136
CHO
OH
CH3
135
107
77
51
63
67
90
m/z
I

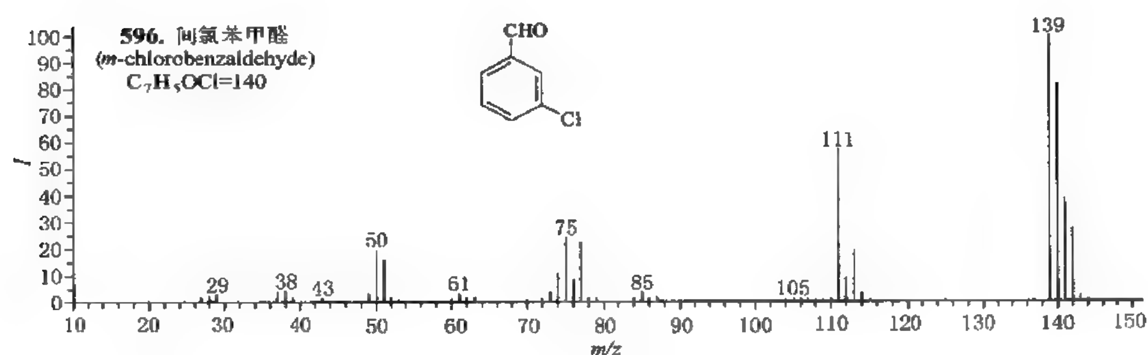

591. 4-羟基-2-甲基苯甲醛
(4-hydroxy-2-methylbenzaldehyde)
C8H8O2=136
CHO
CH3
OH
135
107
77
28
39
43
51
63
85
91
m/z
I

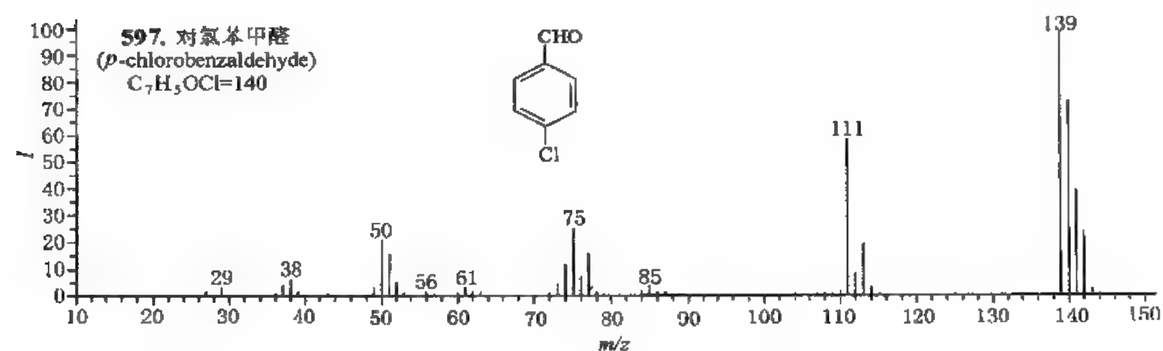

592. 3-羟基-4-甲氧基苯甲醛
(2-hydroxy-5-methoxybenzaldehyde)
C8H8O3=152
CHO
OH
OCH3
151
18
27
38
43
51
65
81
93
109
123
137
m/z
I

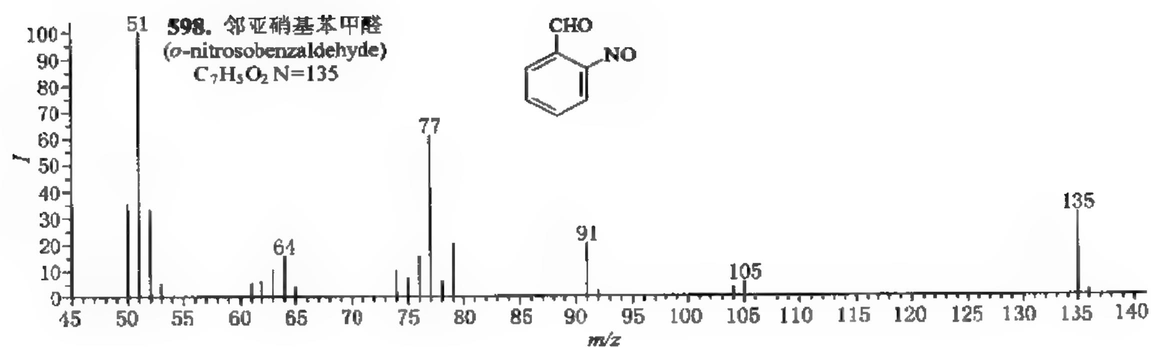

593. 邻氟苯甲醛
(o-fluorobenzaldehyde)
C7H5OF=124
CHO
F
123
95
50
57
62
70
75
m/z
I


594. 对氟苯甲醛
(p-fluorobenzaldehyde)
C7H5OF=124
CHO
F
m/z
I

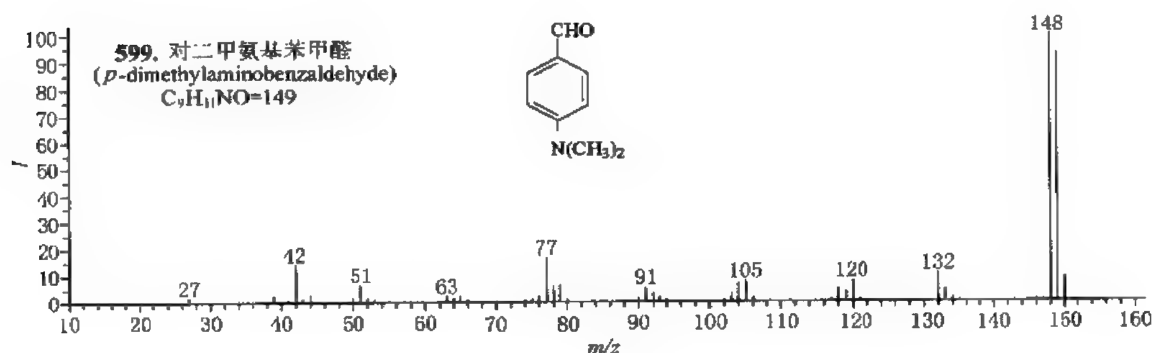

595. 邻氯苯甲醛
(o-chlorobenzaldehyde)
C7H5OCl=140
CHO
Cl
m/z
I


596. 间氯苯甲醛
(m-chlorobenzaldehyde)
C7H5OCl=140
CHO
Cl
m/z
I

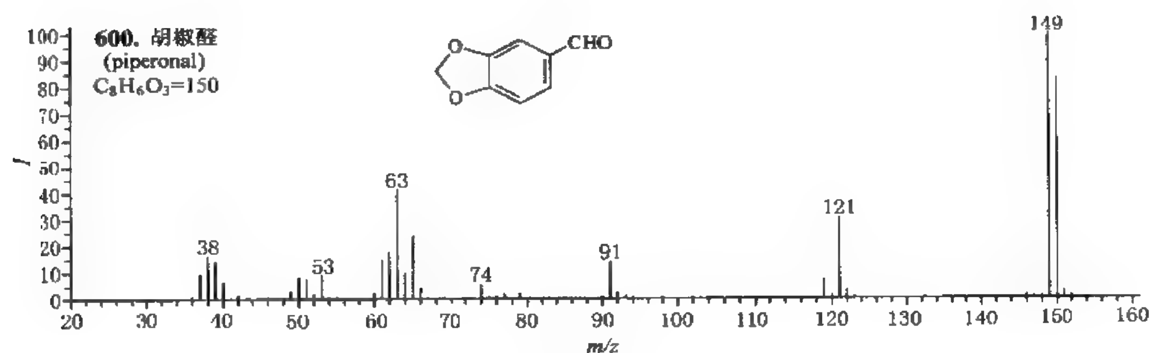

597. 对氯苯甲醛
(p-chlorobenzaldehyde)
C7H5OCl=140
CHO
Cl
m/z
I



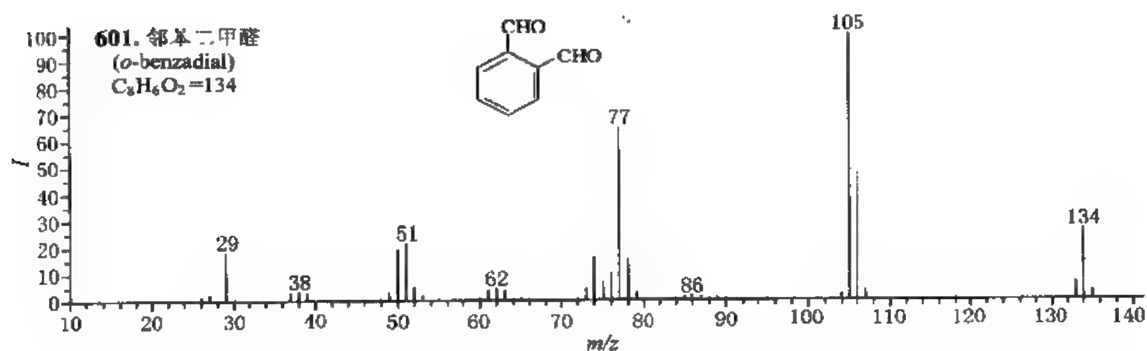
598. 邻亚硝基苯甲醛
(o-nitrosobenzaldehyde)
C7H5O2N=135
CHO
NO
51
77
64
91
105
135
I
m/z

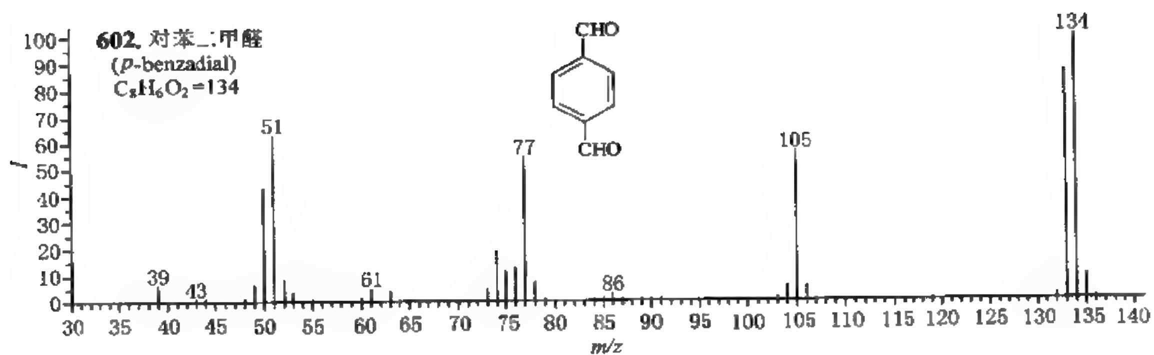
599. 对二甲氨基苯甲醛
(p-dimethylaminobenzaldehyde)
C9H11NO=149
CHO
N(CH3)2
148
27
42
51
63
77
91
105
120
132
I
m/z

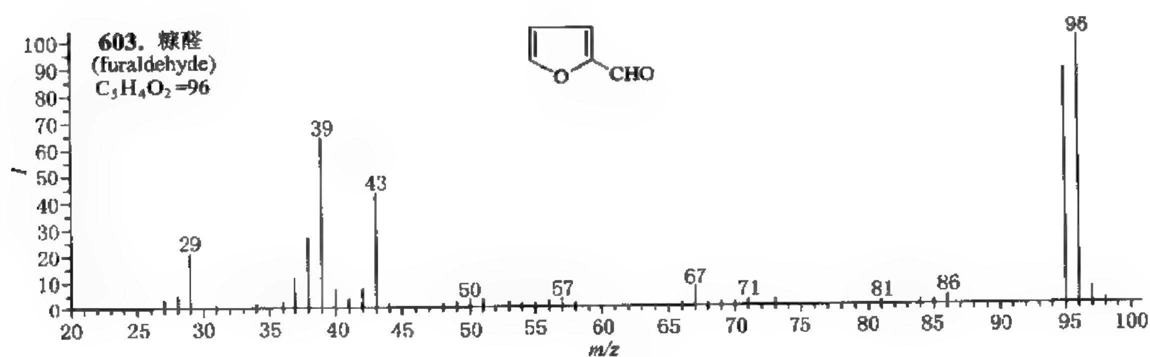



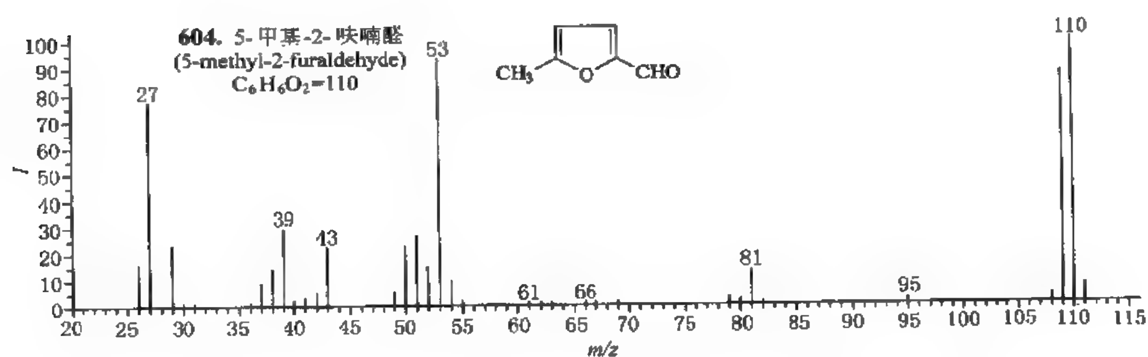
600. 胡椒醛
(piperonal)
C8H6O3=150
CHO
149
38
53
63
74
91
121
I
m/z

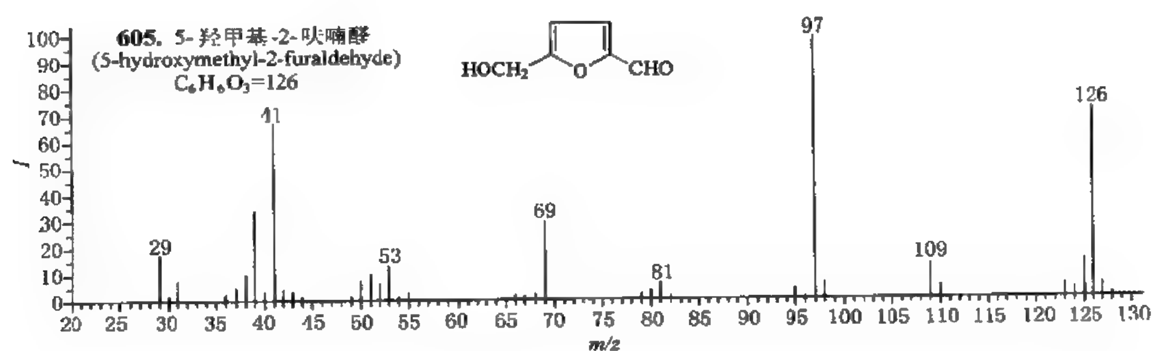



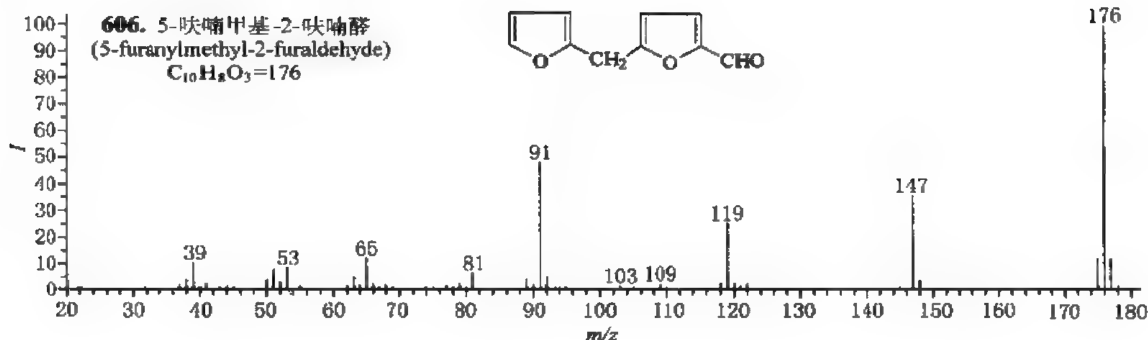
601. 邻苯二甲醛
(o-benzadial)
C8H6O2=134
CHO
CHO
105
77
29
38
51
62
86
134
I
m/z

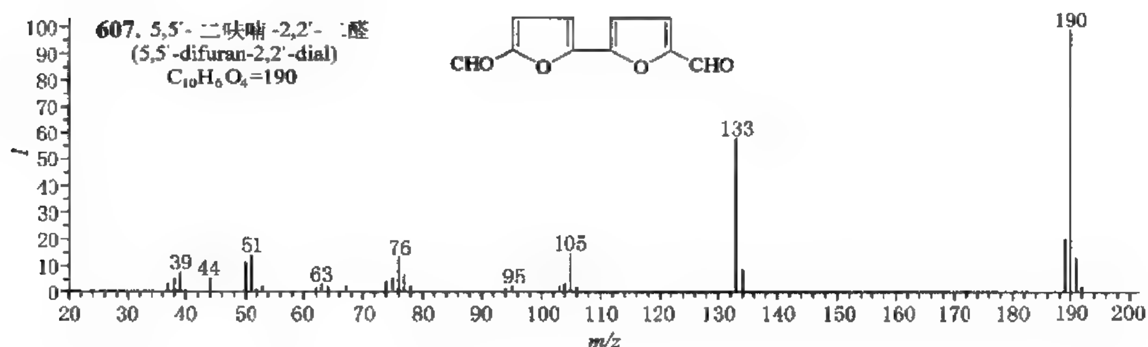

602. 对苯二甲醛
(p-benzadial)
$C_8H_6O_2$=134
CHO
CHO
I
m/z


603. 糠醛
(furaldehyde)
$C_5H_4O_2$=96
O
CHO
I
m/z


604. 5-甲基-2-呋喃醛
(5-methyl-2-furaldehyde)
$C_6H_6O_2$=110
$CH_3$
O
CHO
I
m/z


605. 5-羟甲基-2-呋喃醛
(5-hydroxymethyl-2-furaldehyde)
$C_6H_6O_3$=126
$HOCH_2$
O
CHO
I
m/z



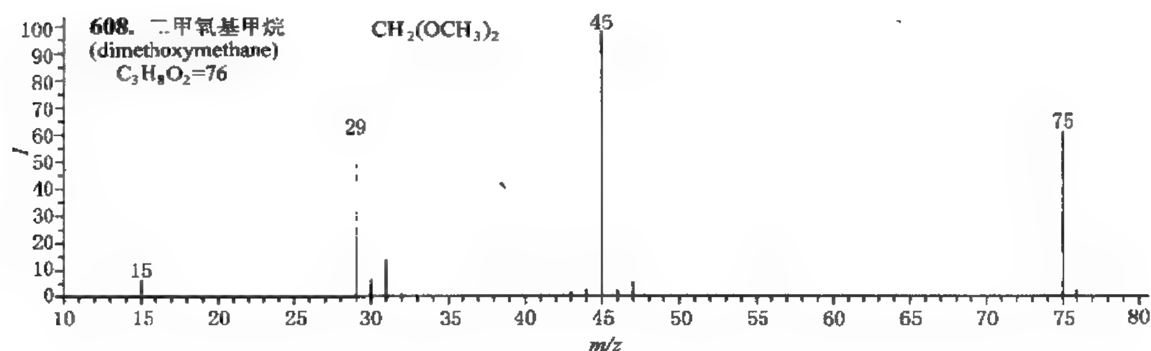

## 七、缩　醛　类

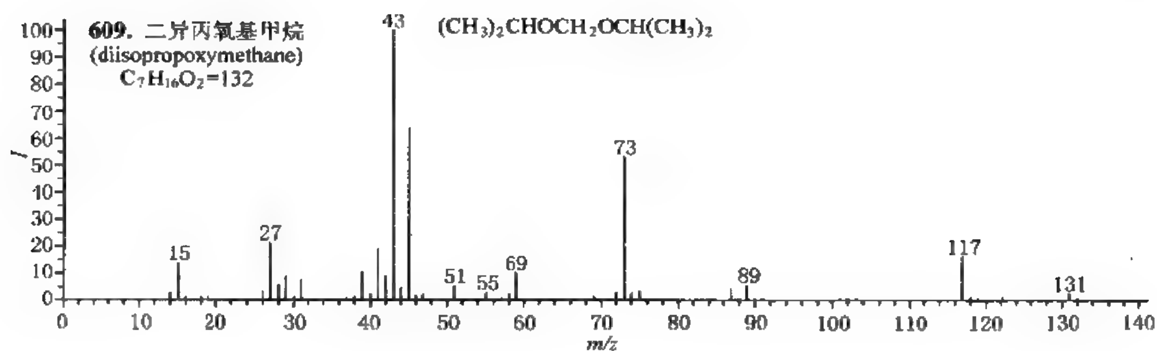
(1) 甲缩醛类（608），M−H 离子一般较强，其次是失去甲氧基。

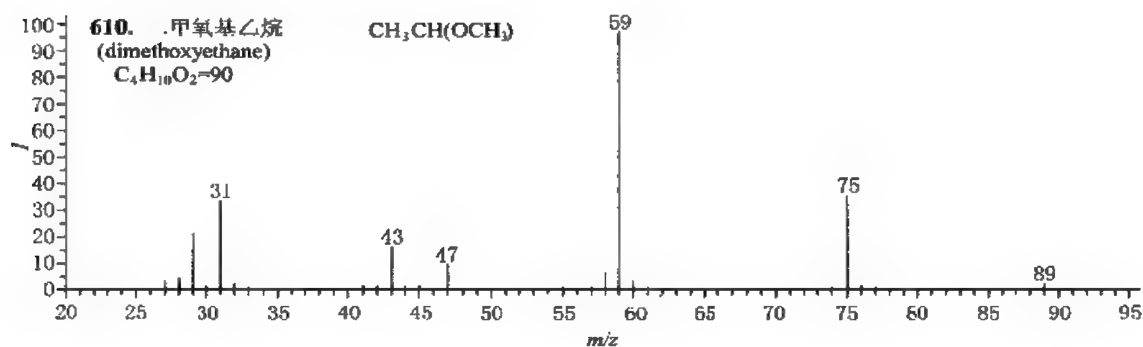
(2) 丙缩醛类（609），M−H 离子也较强，并且也能失去丙氧基。

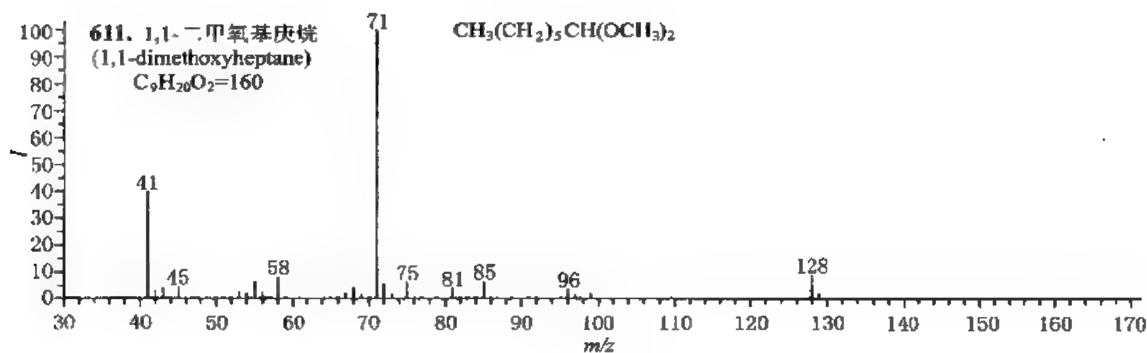
(3) 长链甲缩醛类（610～612）自乙醛开始还能失去甲基和其他烷基，产生二甲氧基次甲基离子 *m/z* 75。

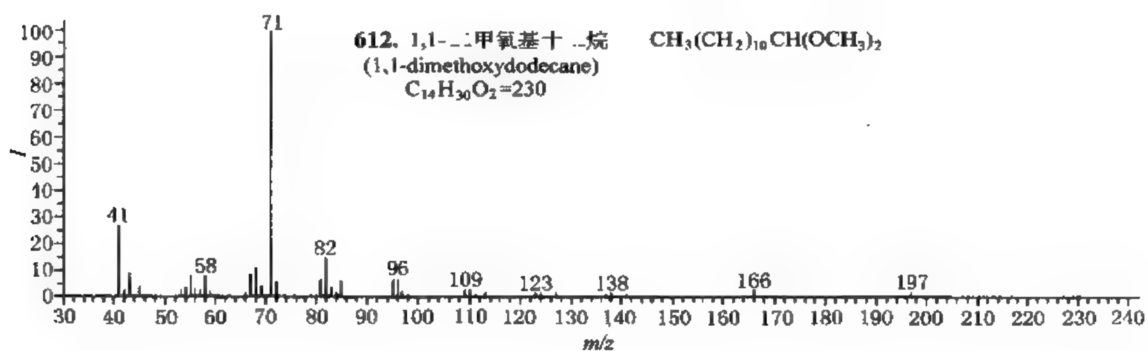
(4) 乙缩醛类（613～620）有两条裂解途径，即 M−烷基−乙烯−乙烯和 M−烷氧基−乙烯。丙缩醛类（621，622）的裂解途径是 M−烷基−丙烯和 M−烷氧基−丙烯。

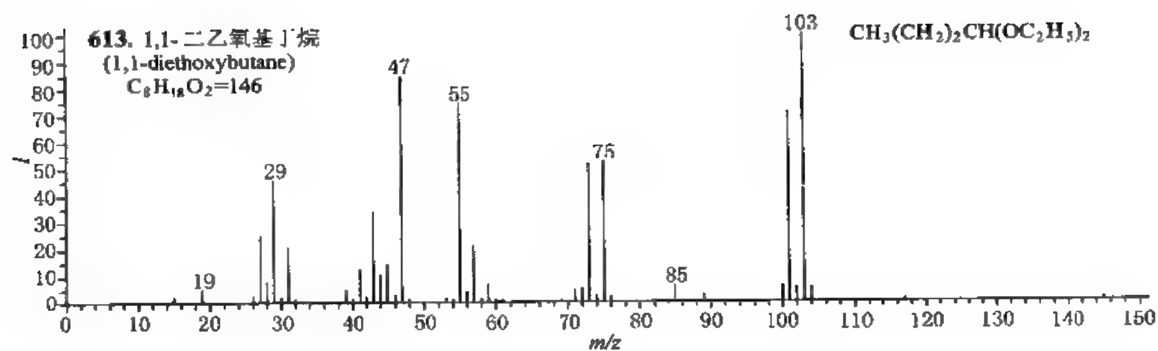


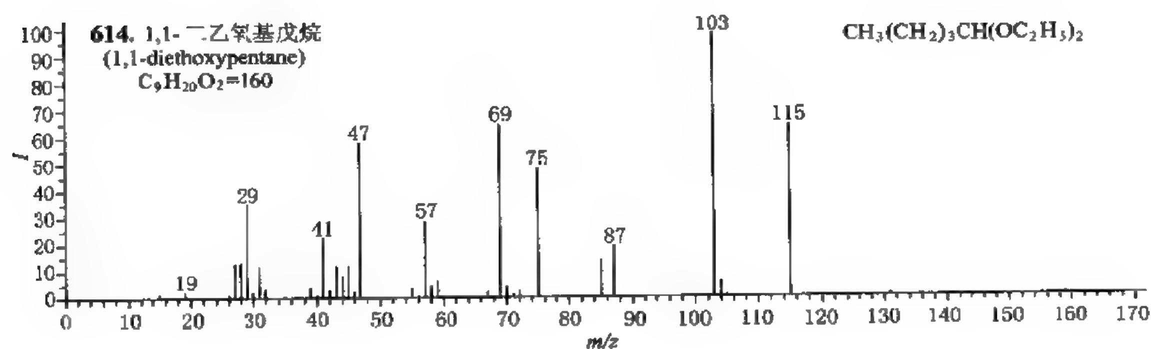

609. 二异丙氧基甲烷
(diisopropoxymethane)
$C_7H_{16}O_2$=132
$(CH_3)_2CHOCH_2OCH(CH_3)_2$
43
73
27
15
117
51
55
69
89
131
I
m/z

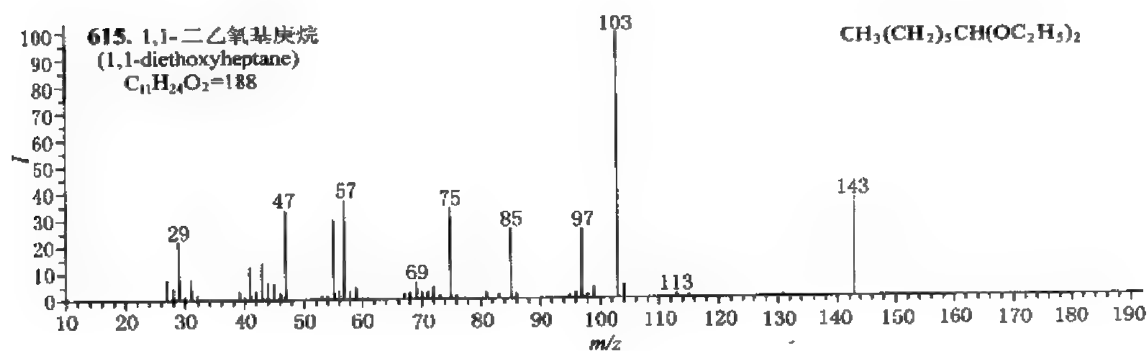

610. 二甲氧基乙烷
(dimethoxyethane)
$C_4H_{10}O_2$=90
$CH_3CH(OCH_3)$
59
31
75
43
47
89
I
m/z

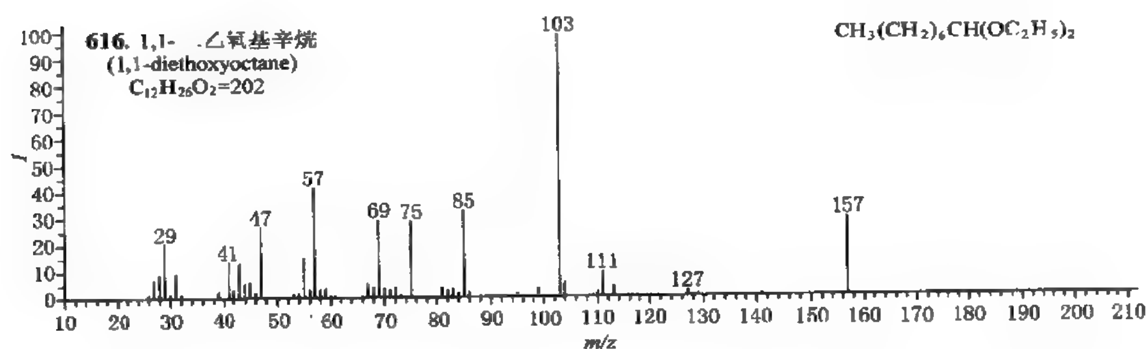

611. 1,1-二甲氧基庚烷
(1,1-dimethoxyheptane)
$C_9H_{20}O_2$=160
$CH_3(CH_2)_5CH(OCH_3)_2$
71
41
45
58
75
81
85
96
128
I
m/z

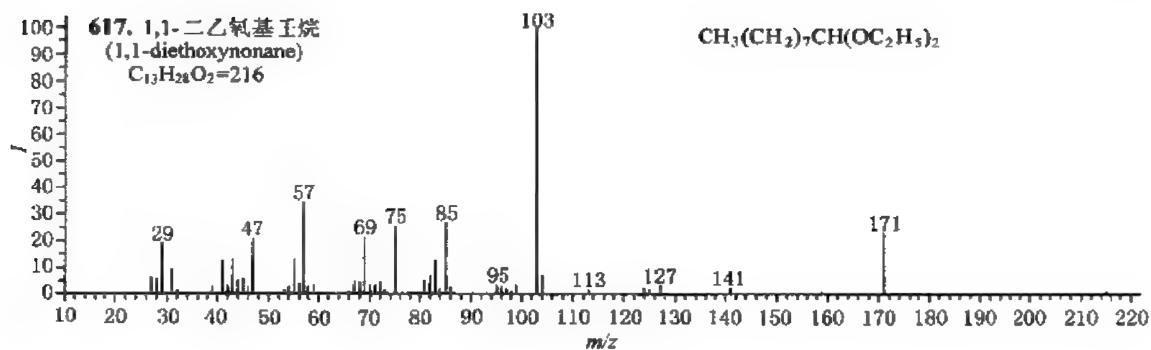

612. 1,1-二甲氧基十二烷
(1,1-dimethoxydodecane)
$C_{14}H_{30}O_2$=230
$CH_3(CH_2)_{10}CH(OCH_3)_2$
71
41
58
82
96
109
123
138
166
197
I
m/z

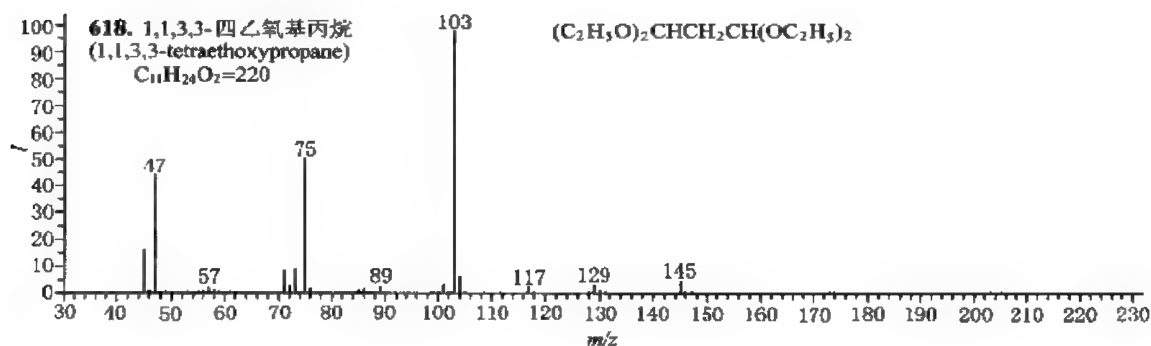

613. 1,1-二乙氧基丁烷
(1,1-diethoxybutane)
$C_8H_{18}O_2$=146
$CH_3(CH_2)_2CH(OC_2H_5)_2$
I
m/z
19
29
47
55
75
85
103

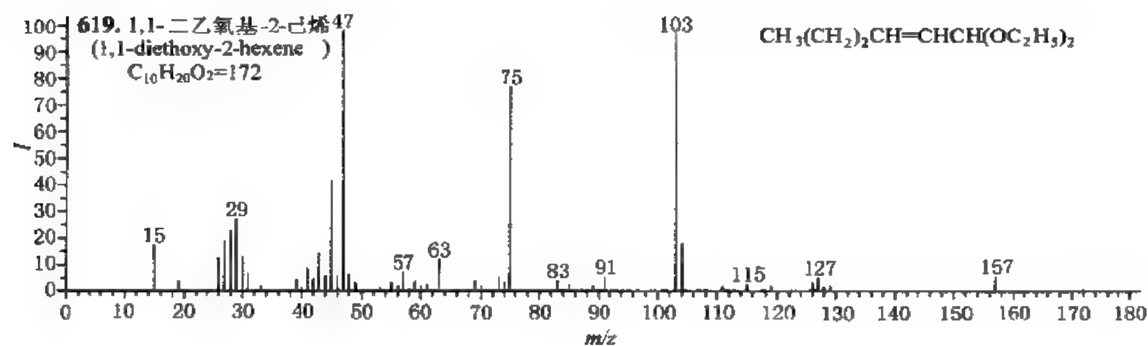

614. 1,1-二乙氧基戊烷
(1,1-diethoxypentane)
$C_9H_{20}O_2$=160
$CH_3(CH_2)_3CH(OC_2H_5)_2$
I
m/z
19
29
41
47
57
69
75
87
103
115

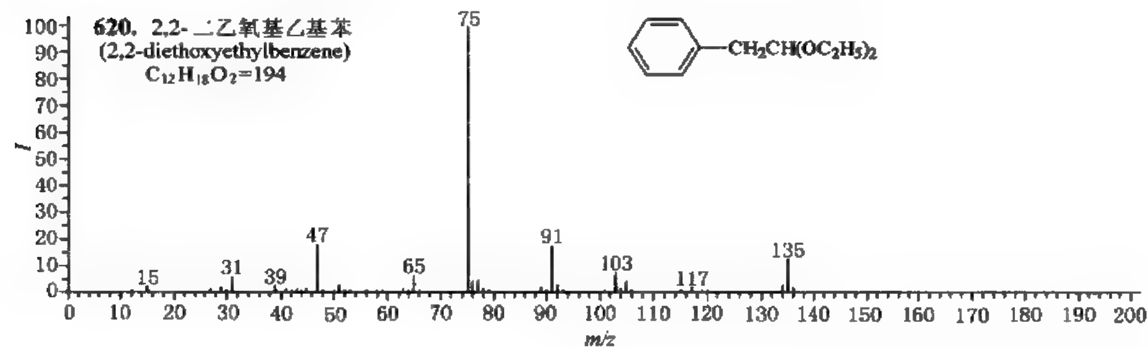

615. 1,1-二乙氧基庚烷
(1,1-diethoxyheptane)
$C_{11}H_{24}O_2$=188
$CH_3(CH_2)_5CH(OC_2H_5)_2$
I
m/z
29
47
57
69
75
85
97
103
113
143

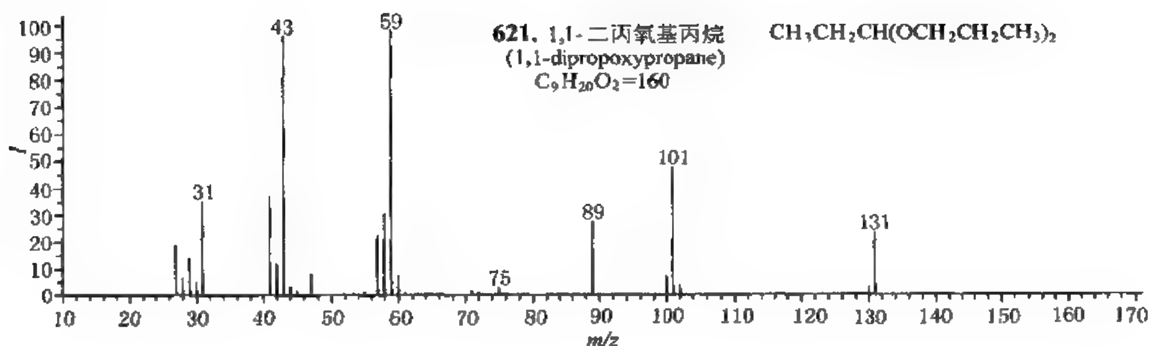

616. 1,1- 乙氧基辛烷
(1,1-diethoxyoctane)
$C_{12}H_{26}O_2$=202
$CH_3(CH_2)_6CH(OC_2H_5)_2$
I
m/z
29
41
47
57
69
75
85
103
111
127
157

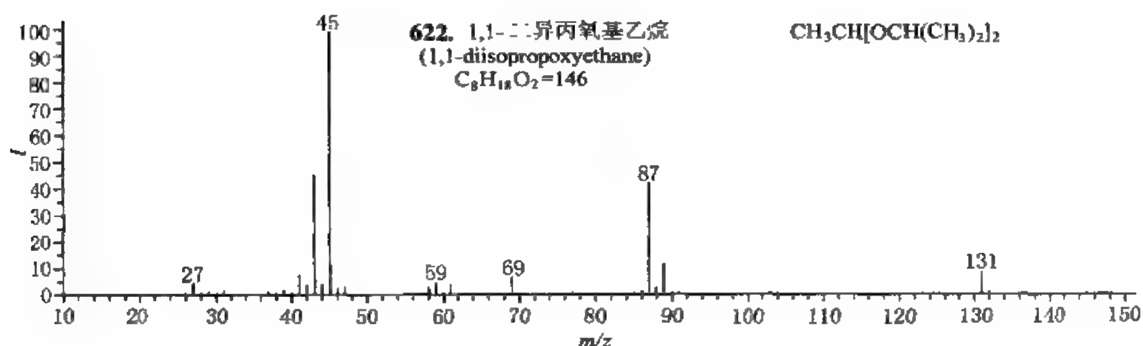

617. 1,1-二乙氧基壬烷
(1,1-diethoxynonane)
$C_{13}H_{28}O_2$=216
$CH_3(CH_2)_7CH(OC_2H_5)_2$
103
57
29
47
69
75
85
95
113
127
141
171
I
m/z


618. 1,1,3,3-四乙氧基丙烷
(1,1,3,3-tetraethoxypropane)
$C_{11}H_{24}O_2$=220
$(C_2H_5O)_2CHCH_2CH(OC_2H_5)_2$
103
75
47
57
89
117
129
145
I
m/z


619. 1,1-二乙氧基-2-己烯
(1,1-diethoxy-2-hexene)
$C_{10}H_{20}O_2$=172
$CH_3(CH_2)_2CH=CHCH(OC_2H_5)_2$
47
103
75
29
15
57
63
83
91
115
127
157
I
m/z


620. 2,2-二乙氧基乙基苯
(2,2-diethoxyethylbenzene)
$C_{12}H_{18}O_2$=194
$CH_2CH(OC_2H_5)_2$
75
47
91
135
15
31
39
65
103
117
I
m/z




# 第二节 酮 类

## 一、直链脂肪酮类

(1) 乙烯酮（623）的裂解只有 M－H。

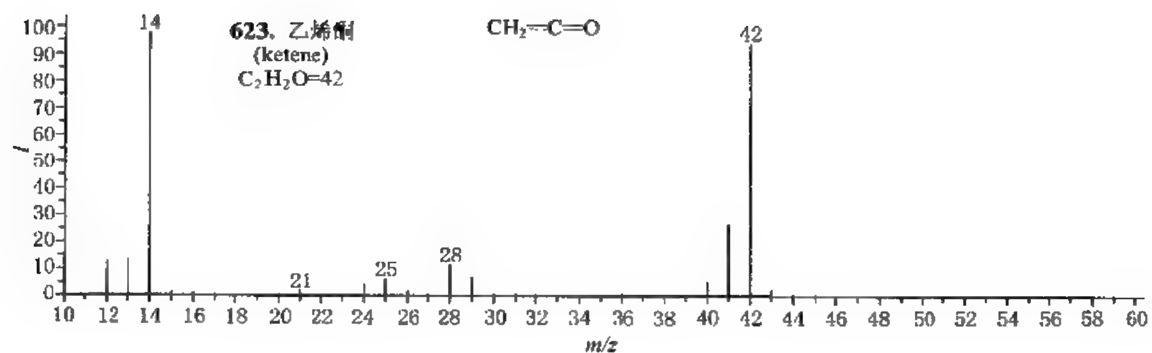
(2) 丙酮（624）的裂解是失去甲基，丁酮-2（625）的裂解是羰基两侧的 α-裂解，或失甲基或失乙基．3-丁烯酮-2（626）的裂解也是羰基两侧的 α-裂解。

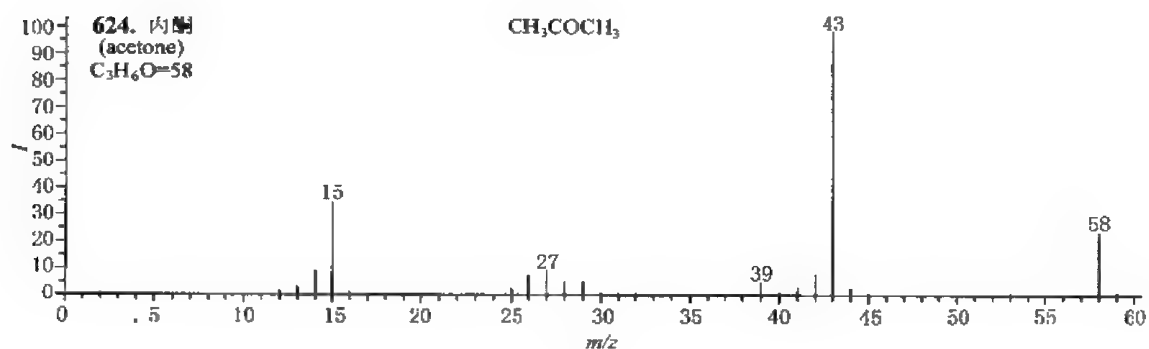
(3) 自2-戊酮（627）开始，以上的直链脂肪酮类，既有羰基两侧的 α-裂解，也有羰基一侧或两侧的麦氏重排裂解，化合物 627 只有一侧的麦氏重排裂解，而 4-庚酮（631）能进行羰基两侧的麦氏重排裂解。

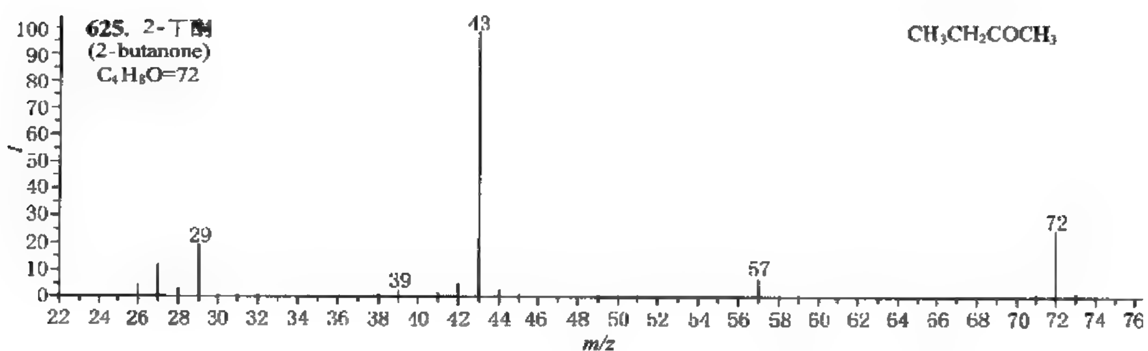
(4) 长链甲基酮除能进行一侧的麦氏重排裂解外，都有强的乙酰基离子 $m/z$ 43。长链甲基酮的麦氏重排离子是 $m/z$ 58，长链乙基酮是离子 $m/z$ 72，长链丙基酮是离子$m/z$ 86，丁基酮是离子 $m/z$ 100，以及戊基酮是离子 $m/z$ 114 等等。因此离子 $m/z$ 58，72，86，100 和 114 等是长链甲基、乙基、丙基、丁基和戊基酮类的特征离子。

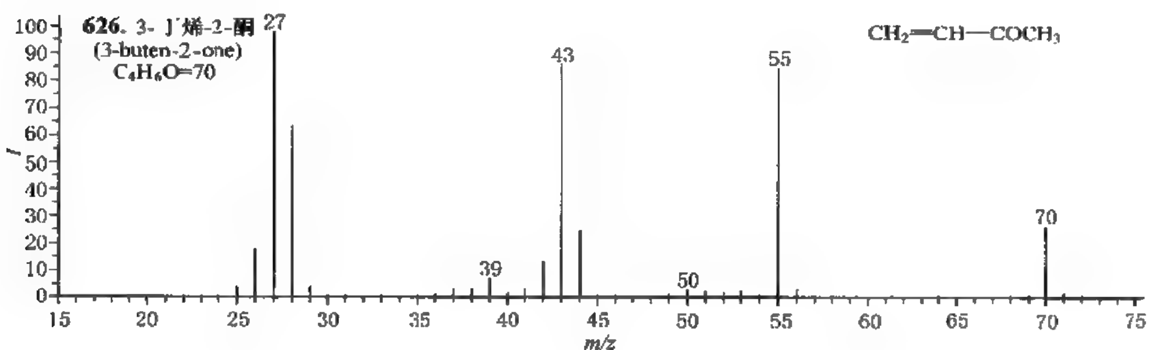
(5) 6-甲基-5-庚烯-2-酮（647）能进行八元环过渡态氢重排 β-裂解，得互补离子$m/z$ 58 和 68。

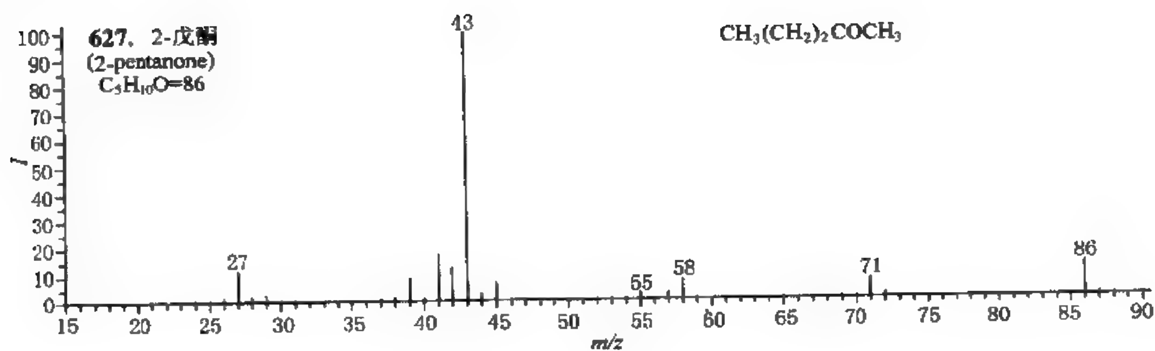
(6) 2,3-丁二酮（649）的主要裂解是分子离子的对半裂解。

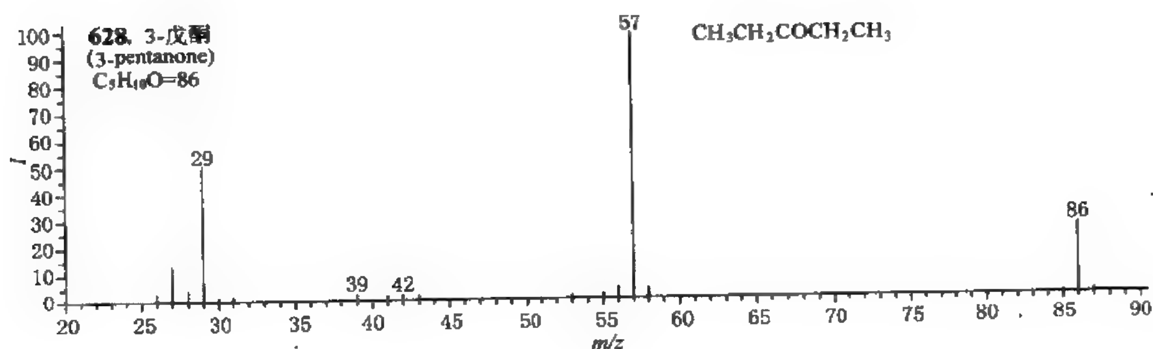

623. 乙烯酮
(ketene)
$C_2H_2O$=42
$CH_2=C=O$
14
21
25
28
42
I
m/z

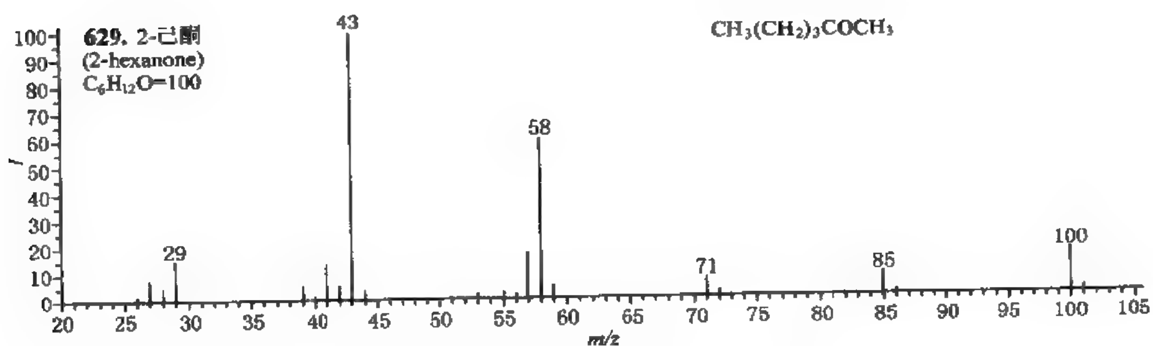

624. 丙酮
(acetone)
$C_3H_6O$=58
$CH_3COCH_3$
15
27
39
43
58
I
m/z

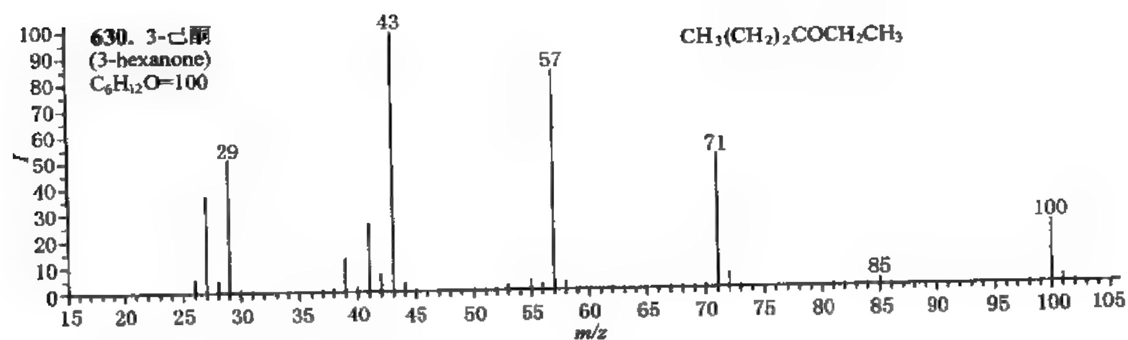

625. 2-丁酮
(2-butanone)
$C_4H_8O$=72
$CH_3CH_2COCH_3$
29
39
43
57
72
I
m/z

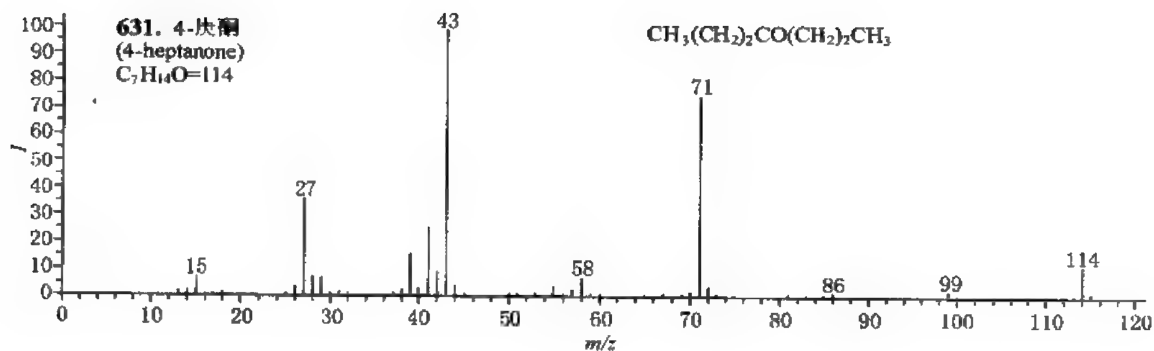

626. 3-丁烯-2-酮
(3-buten-2-one)
$C_4H_6O$=70
$CH_2=CH-COCH_3$
27
39
43
50
55
70
I
m/z


627. 2-戊酮
(2-pentanone)
$C_5H_{10}O$=86
$CH_3(CH_2)_2COCH_3$
43
27
55
58
71
86
I
m/z

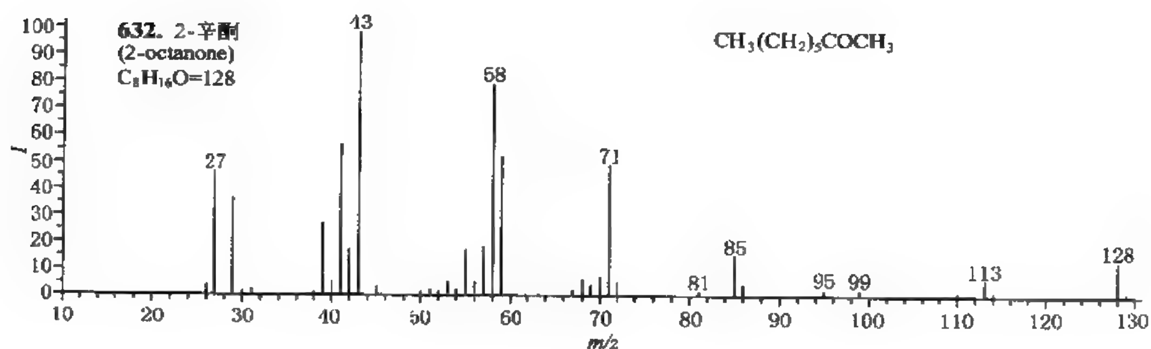

628. 3-戊酮
(3-pentanone)
$C_5H_{10}O$=86
$CH_3CH_2COCH_2CH_3$
57
29
39
42
86
I
m/z


629. 2-己酮
(2-hexanone)
$C_6H_{12}O$=100
$CH_3(CH_2)_3COCH_3$
43
58
29
71
85
100
I
m/z

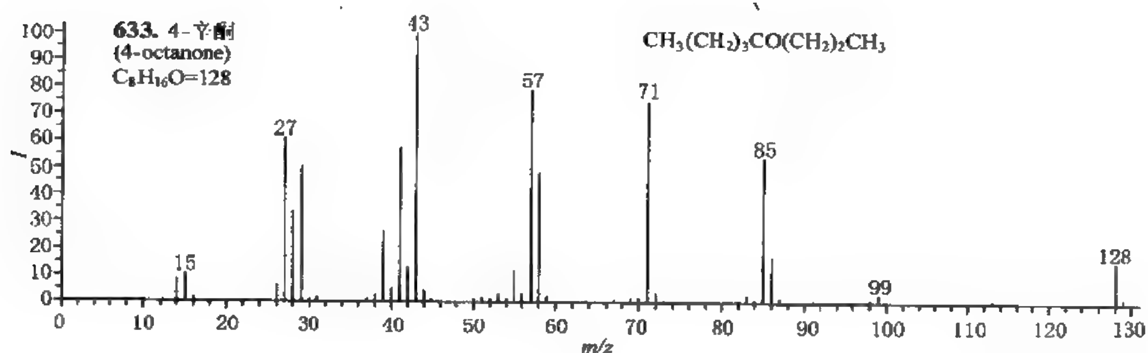

630. 3-己酮
(3-hexanone)
$C_6H_{12}O$=100
$CH_3(CH_2)_2COCH_2CH_3$
43
57
29
71
100
85
I
m/z



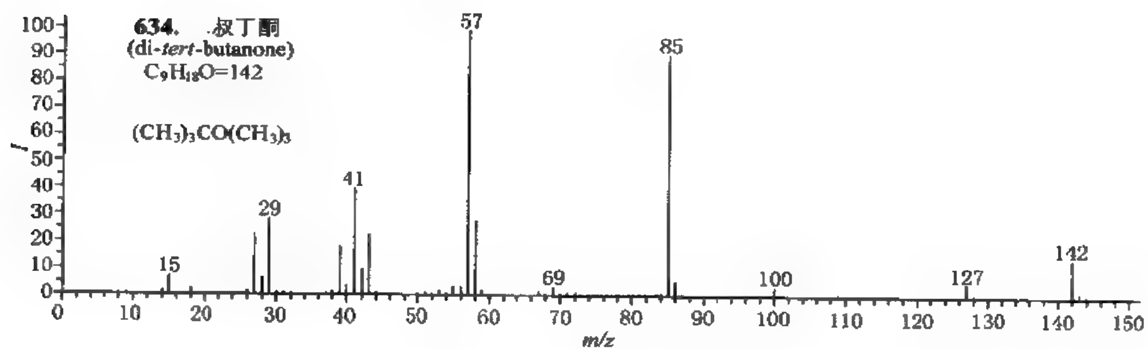
631. 4-庚酮
(4-heptanone)
C7H14O=114
CH3(CH2)2CO(CH2)2CH3
I
m/z

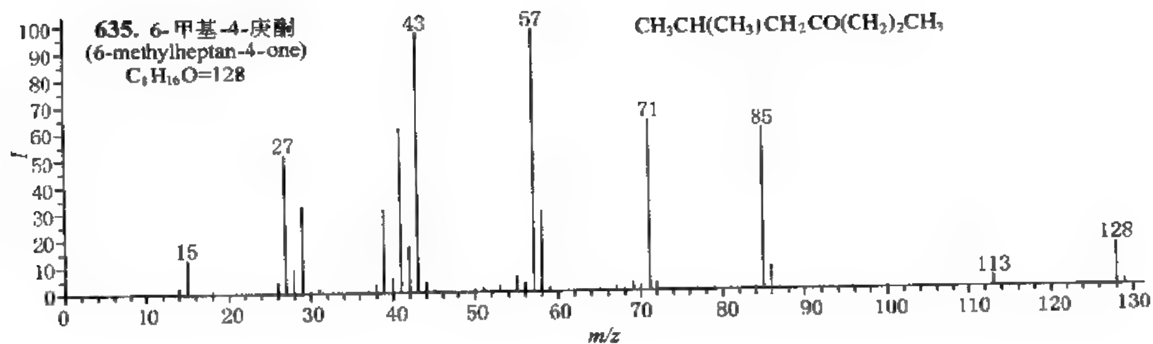
632. 2-辛酮
(2-octanone)
C8H16O=128
CH3(CH2)5COCH3
I
m/z

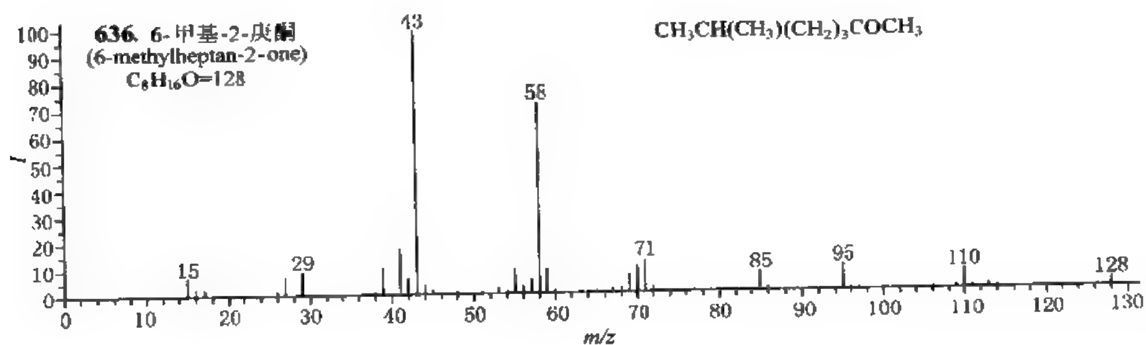



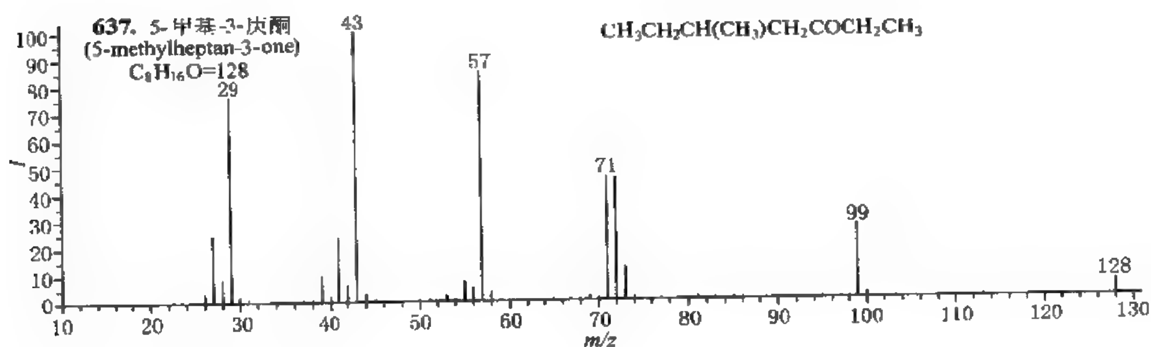
633. 4-辛酮
(4-octanone)
C8H16O=128
CH3(CH2)3CO(CH2)2CH3
I
m/z

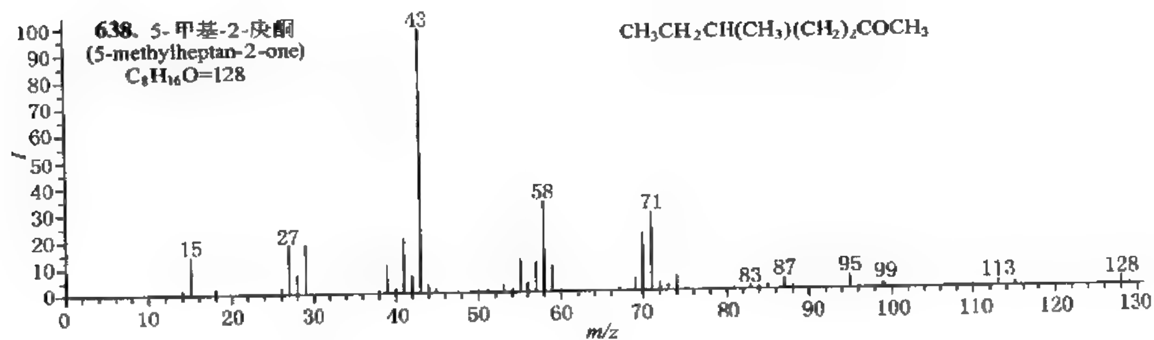



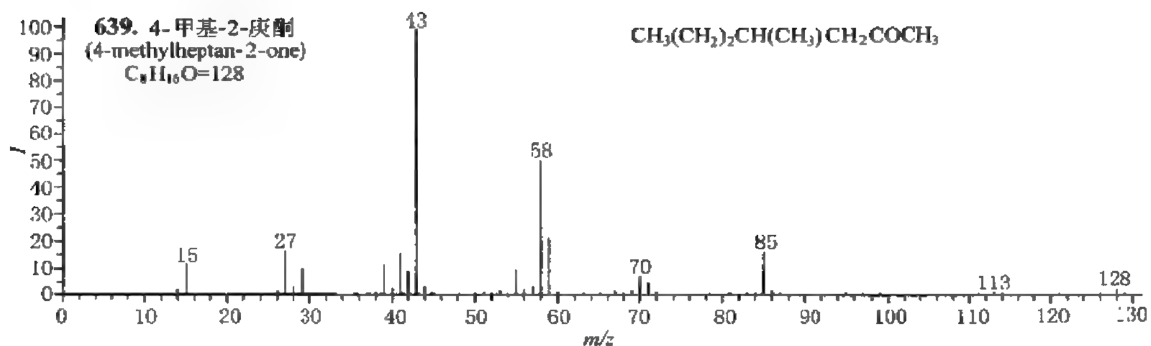
634. 二叔丁酮
(di-tert-butanone)
C9H18O=142
(CH3)3CO(CH3)3
I
m/z

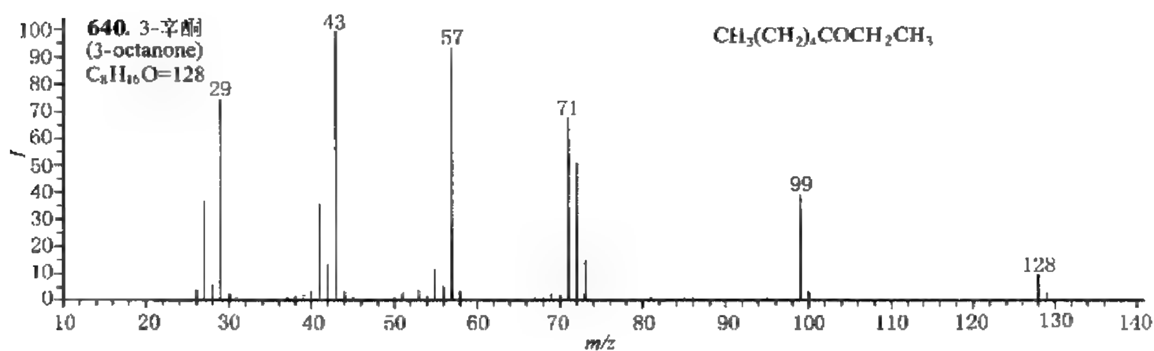

635. 6-甲基-4-庚酮
(6-methylheptan-4-one)
C8H16O=128
CH3CH(CH3)CH2CO(CH2)2CH3
I
m/z

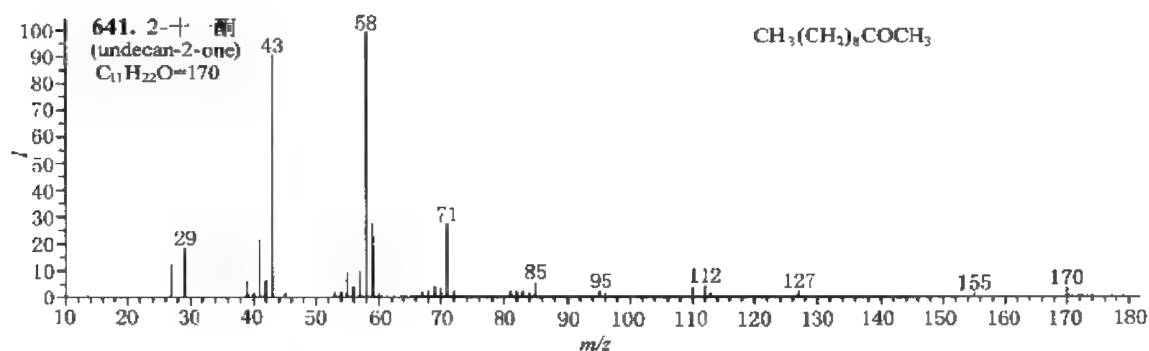

636. 6-甲基-2-庚酮
(6-methylheptan-2-one)
C8H16O=128
CH3CH(CH3)(CH2)3COCH3
I
m/z

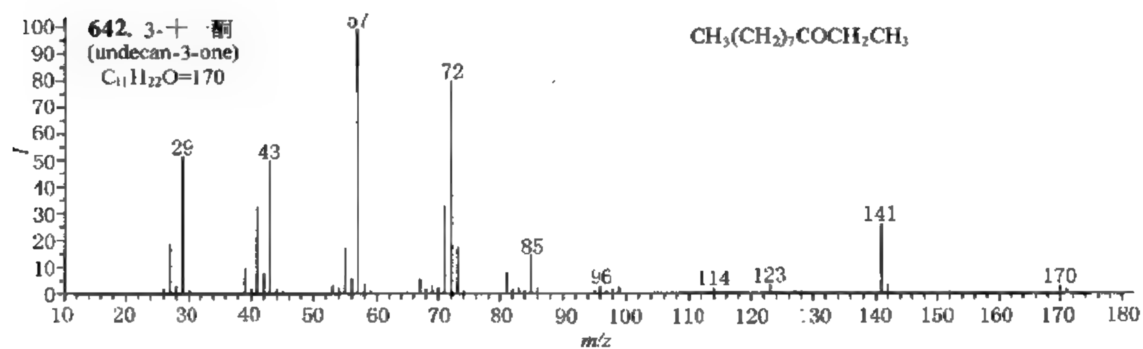

637. 5-甲基-3-庚酮
(5-methylheptan-3-one)
C8H16O=128
CH3CH2CH(CH3)CH2COCH2CH3
I
m/z

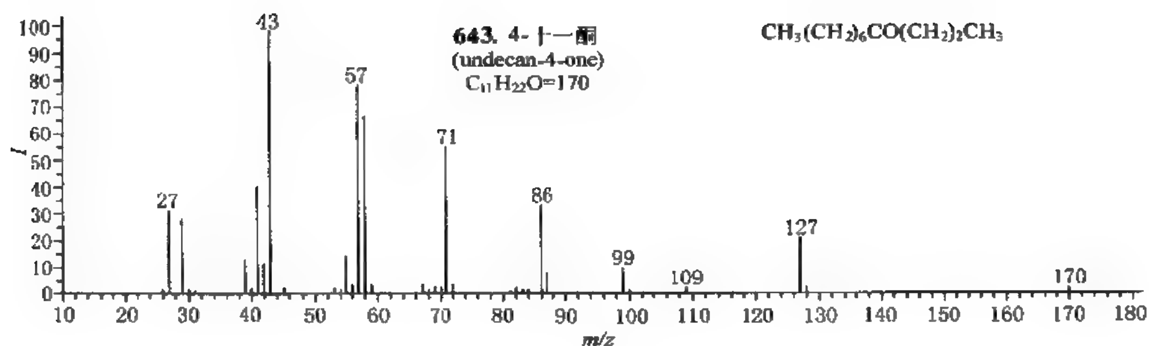

638. 5-甲基-2-庚酮
(5-methylheptan-2-one)
C8H16O=128
CH3CH2CH(CH3)(CH2)2COCH3
I
m/z

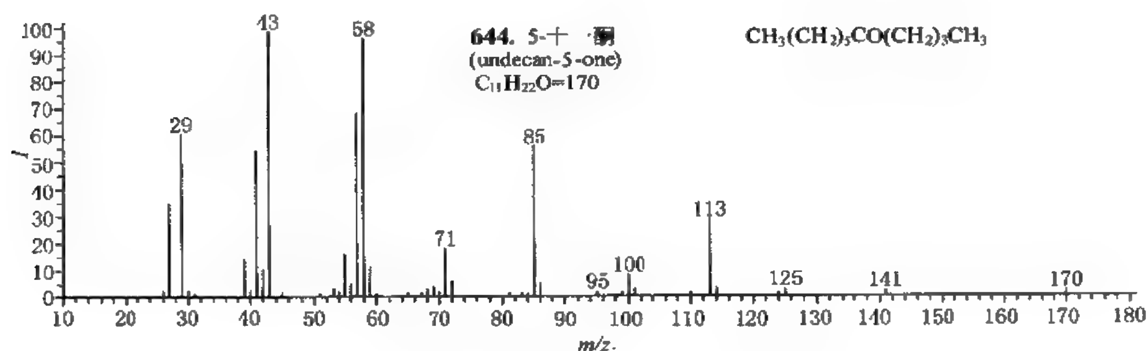

639. 4-甲基-2-庚酮
(4-methylheptan-2-one)
C8H16O=128
CH3(CH2)2CH(CH3)CH2COCH3
43
58
15
27
70
85
113
128
I
m/z

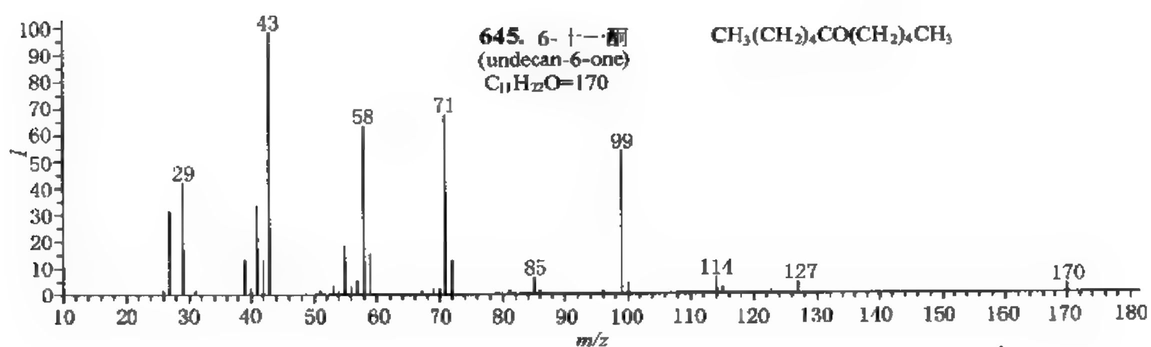

640. 3-辛酮
(3-octanone)
C8H16O=128
CH3(CH2)4COCH2CH3
43
57
29
71
99
128
I
m/z

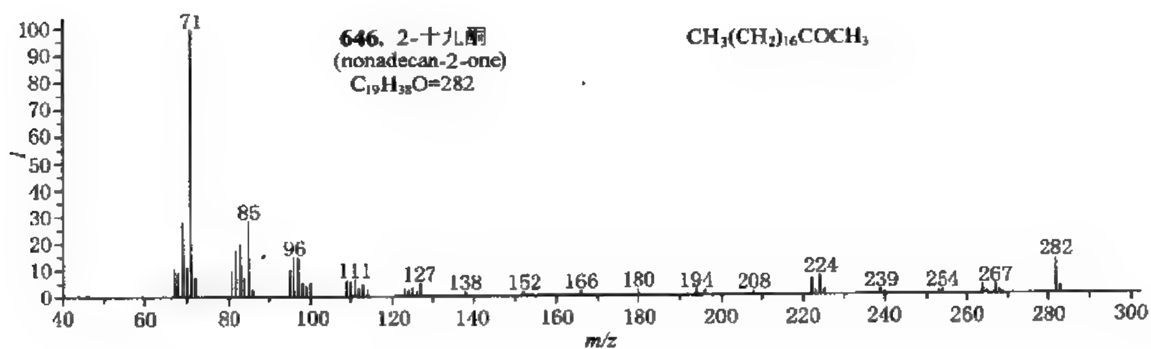

641. 2-十 酮
(undecan-2-one)
C11H22O=170
CH3(CH2)8COCH3
58
43
71
29
85
95
112
127
155
170
I
m/z

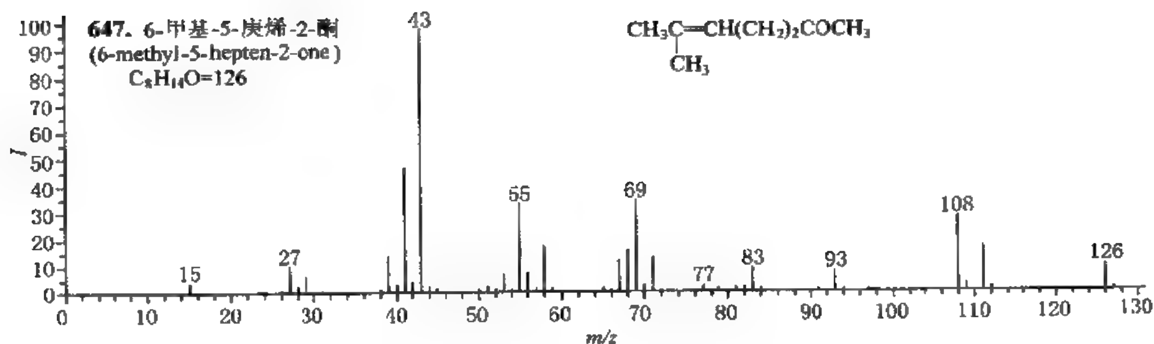

642. 3-十 酮
(undecan-3-one)
C11H22O=170
CH3(CH2)7COCH2CH3
72
29
43
141
85
96
114
123
170
I
m/z

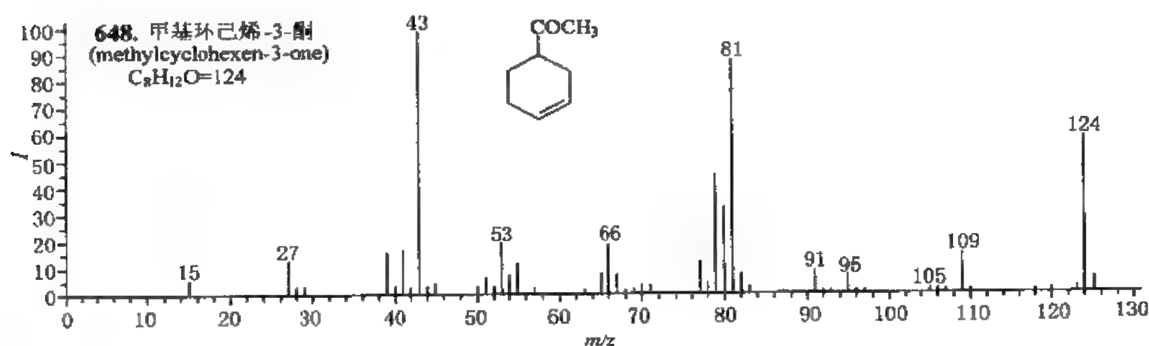

643. 4-十一酮
(undecan-4-one)
$C_{11}H_{22}O$=170
$CH_3(CH_2)_6CO(CH_2)_2CH_3$
43
57
71
27
86
127
99
109
170
I
m/z

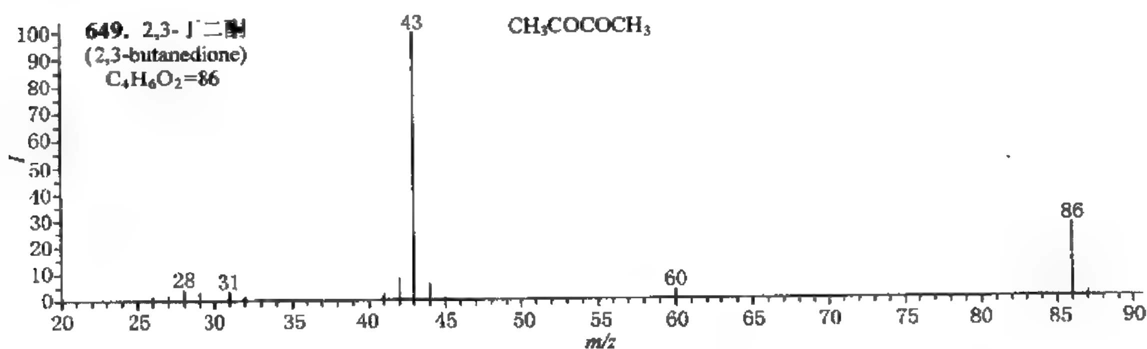

644. 5-十一酮
(undecan-5-one)
$C_{11}H_{22}O$=170
$CH_3(CH_2)_5CO(CH_2)_3CH_3$
43
58
29
85
113
71
95
100
125
141
170
I
m/z


645. 6-十一酮
(undecan-6-one)
$C_{11}H_{22}O$=170
$CH_3(CH_2)_4CO(CH_2)_4CH_3$
43
71
58
99
29
85
114
127
170
I
m/z


646. 2-十九酮
(nonadecan-2-one)
$C_{19}H_{38}O$=282
$CH_3(CH_2)_{16}COCH_3$
71
85
96
111
127
138
152
166
180
194
208
224
239
254
267
282
I
m/z

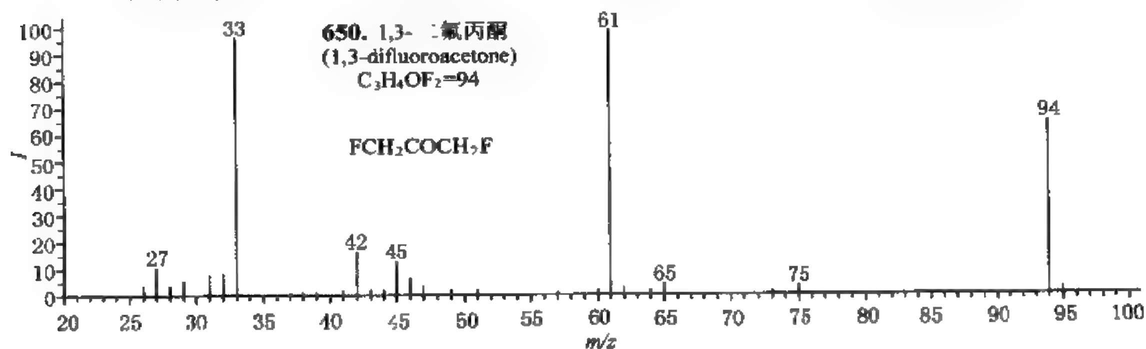


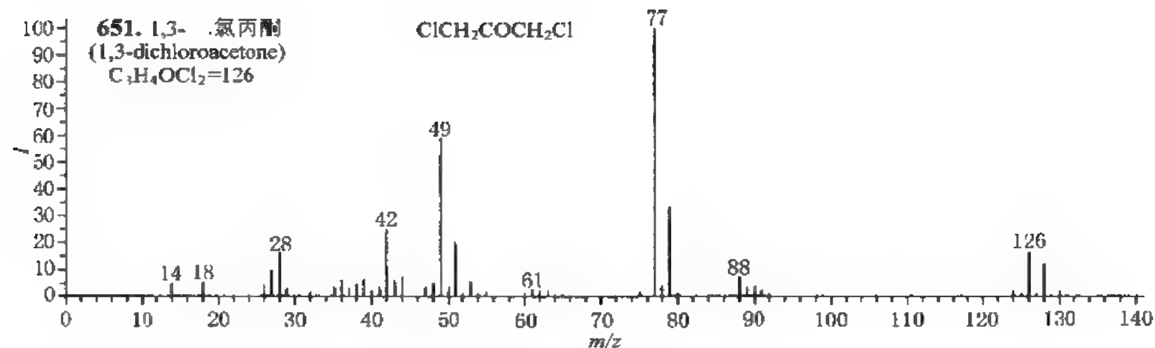



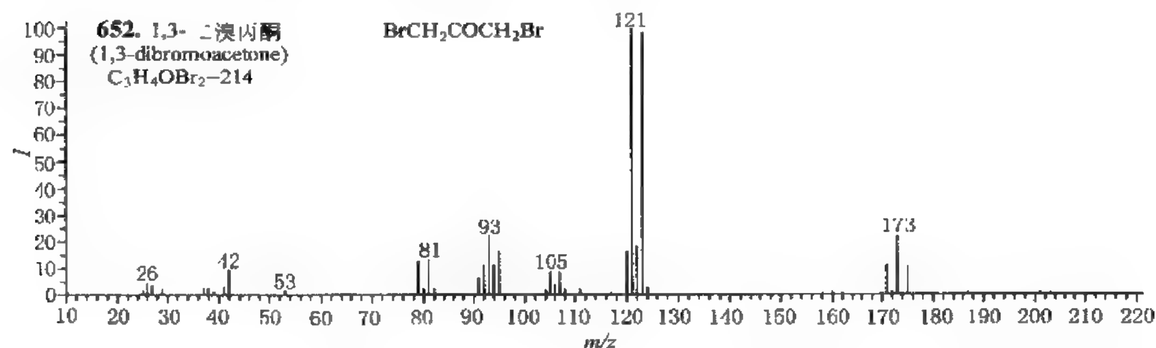




## 二、卤代脂链酮类

1,3-二卤丙酮类（650～652）都有 $M-CH_2X$ 和 $CH_2X$ 离子，其他裂解很少。

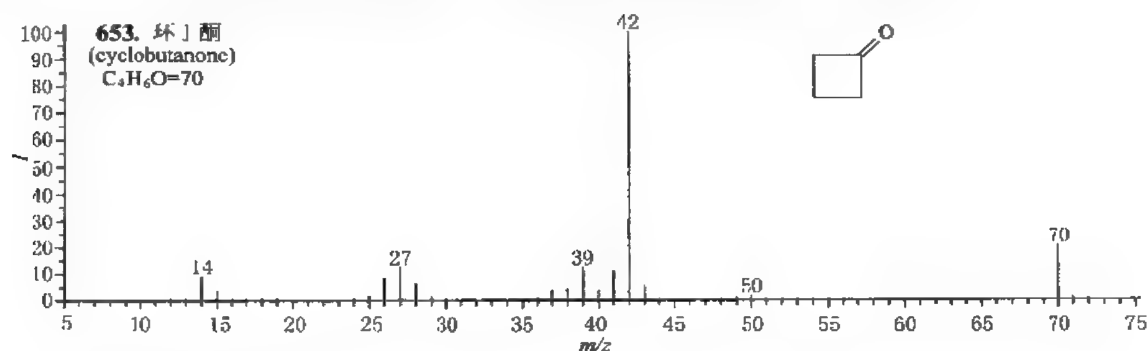


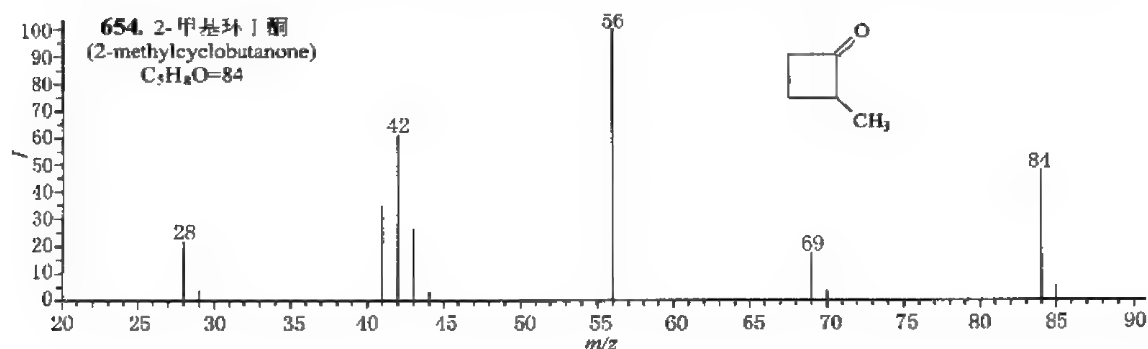


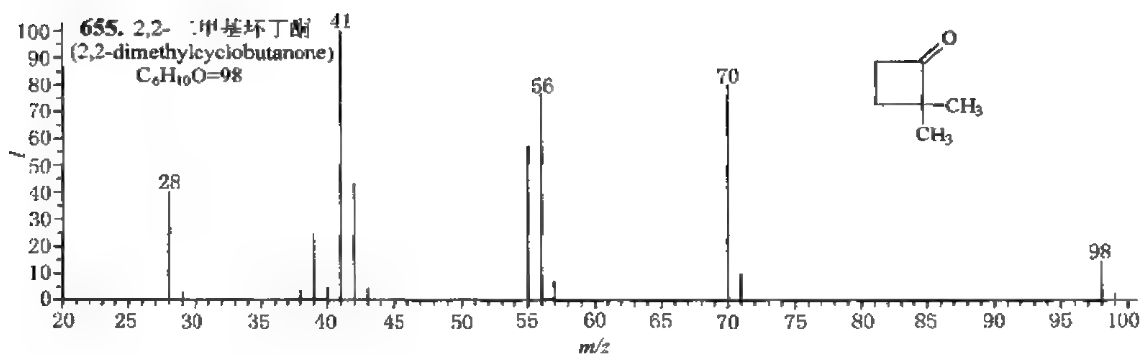



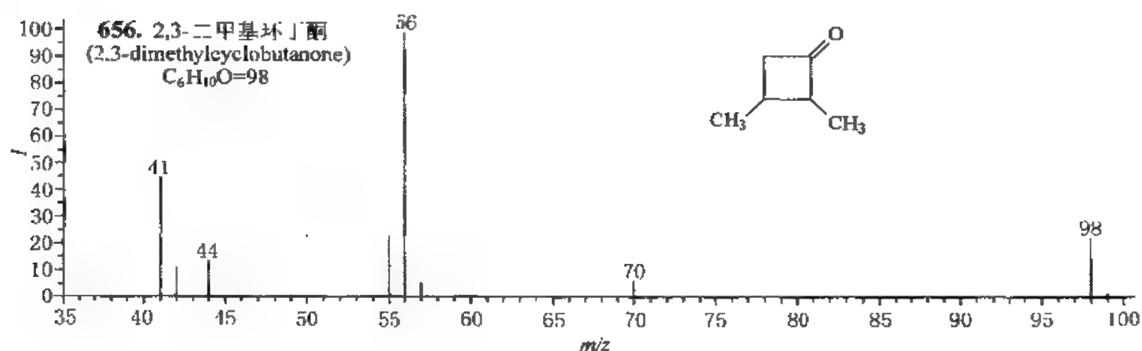

## 三、环丁酮类

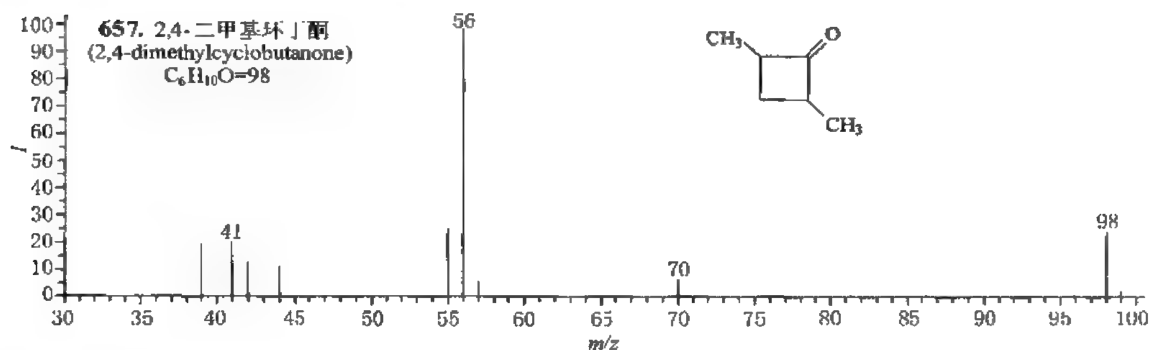
环丁酮（653）的基本裂解是生成互补离子 $CH_2CO^{+\cdot}$ 和 $C_2H_4^{+\cdot}$，各种甲基取代化合物（654～661）的裂解则是得到甲基取代的乙烯酮离子和甲基取代的乙烯离子。

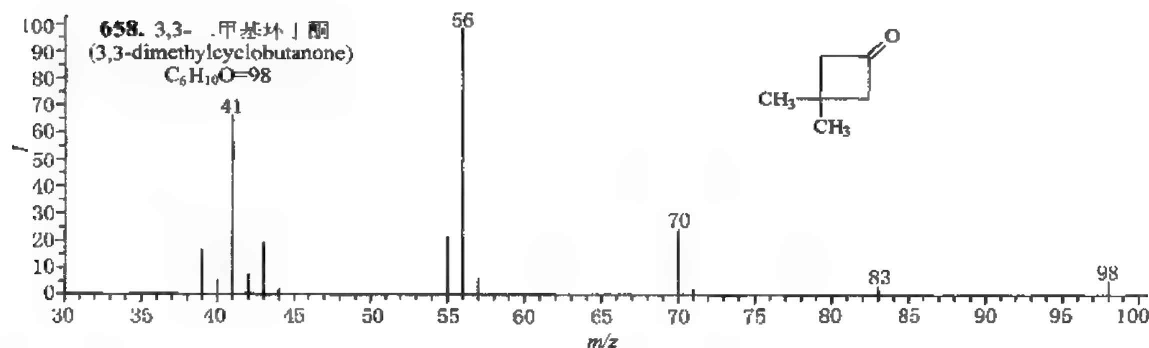


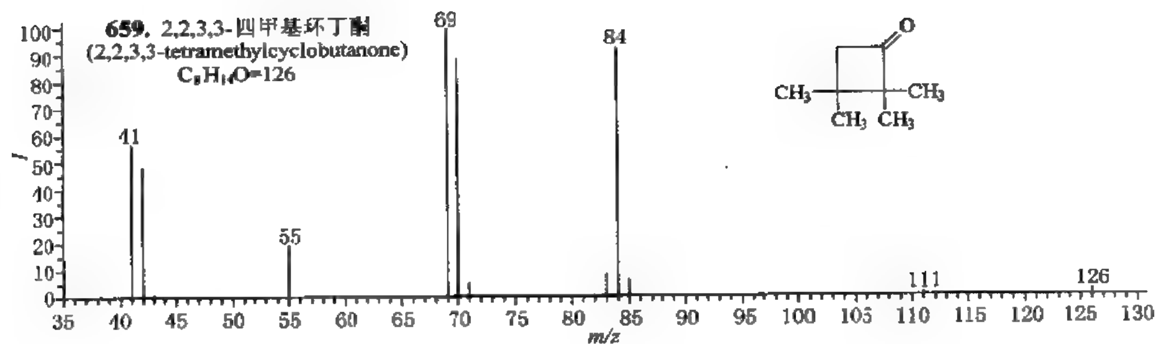



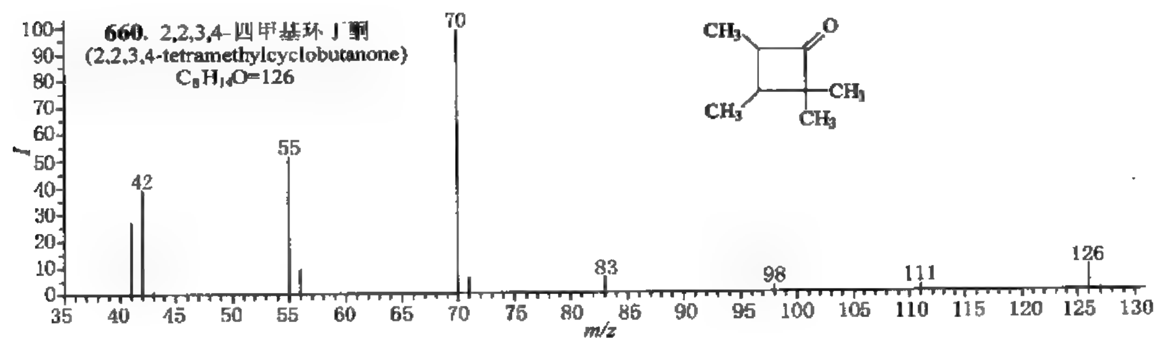

655. 2,2-二甲基环丁酮
(2,2-dimethylcyclobutanone)
$C_6H_{10}O$=98
41
56
70
28
98
O
$CH_3$
$CH_3$
I
m/z

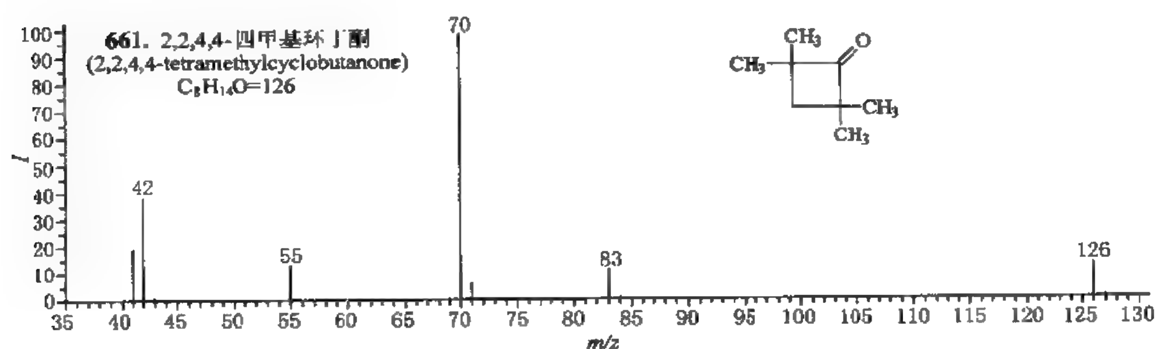

656. 2,3-二甲基环丁酮
(2,3-dimethylcyclobutanone)
$C_6H_{10}O$=98
56
41
44
70
98
O
$CH_3$
$CH_3$
I
m/z


657. 2,4-二甲基环丁酮
(2,4-dimethylcyclobutanone)
$C_6H_{10}O$=98
56
41
70
98
O
$CH_3$
$CH_3$
I
m/z


658. 3,3-二甲基环丁酮
(3,3-dimethylcyclobutanone)
$C_6H_{10}O$=98
56
41
70
83
98
O
$CH_3$
$CH_3$
I
m/z

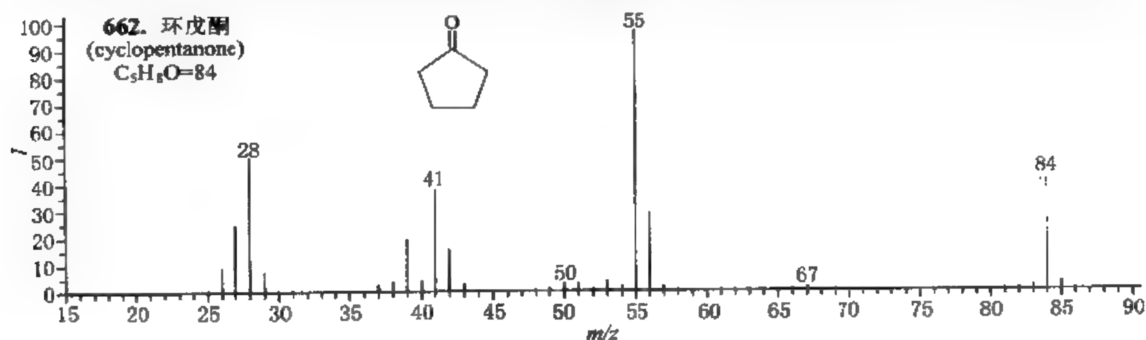


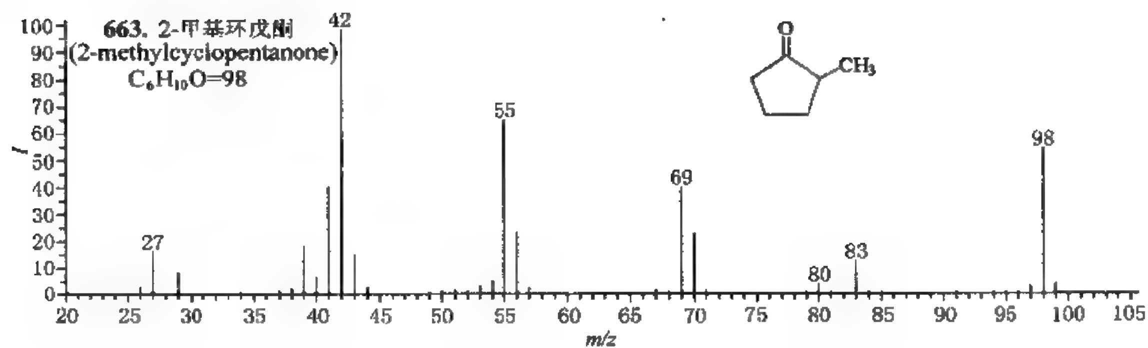



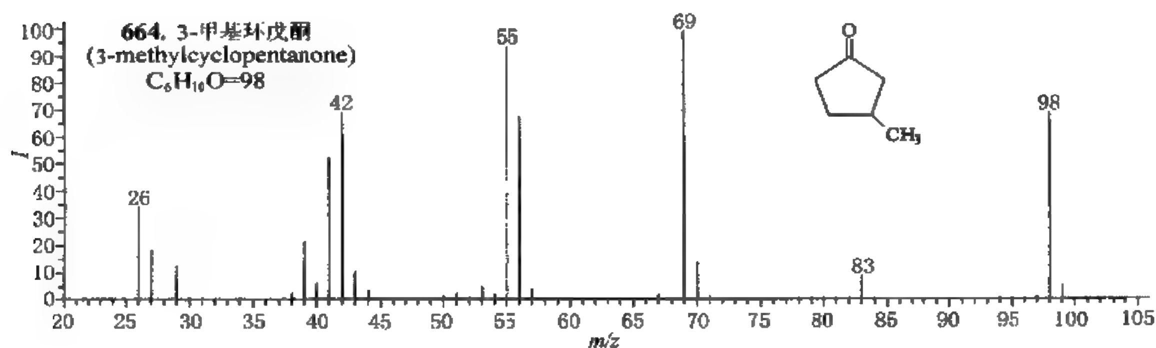



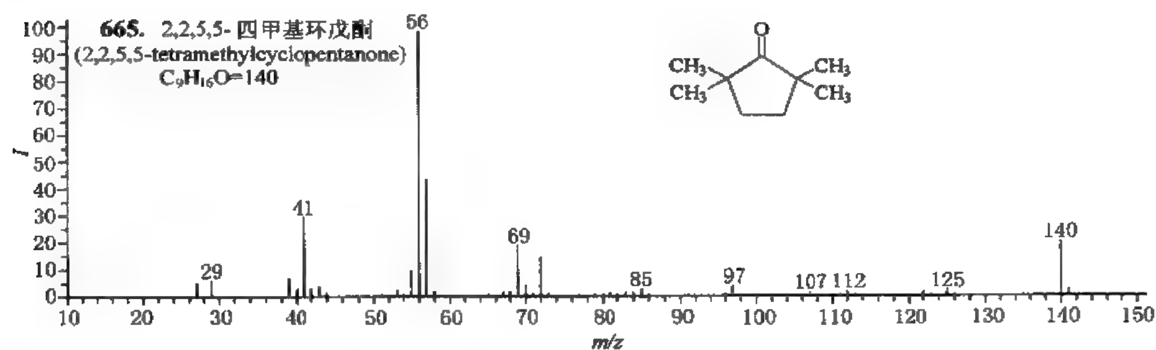

## 四、环戊酮类

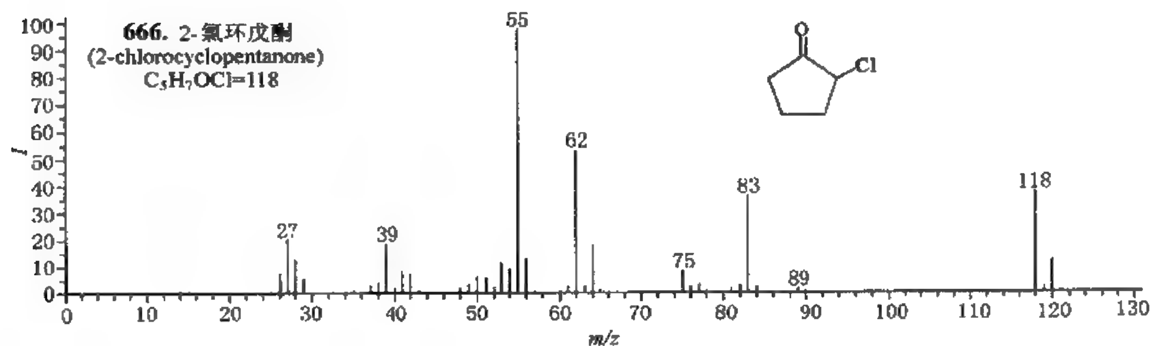
环戊酮类（662～665）的裂解主要生成乙烯酮和烷基乙烯酮以及乙烯和烷基乙烯离子，失去烷基的离子也存在。2-氯环戊酮（666）的主要裂解是失氯、失氯代烷基和生成氯乙烯离子。




663. 2-甲基环戊酮
(2-methylcyclopentanone)
C6H10O=98
CH3
O
42
55
98
69
27
83
80
I
m/z

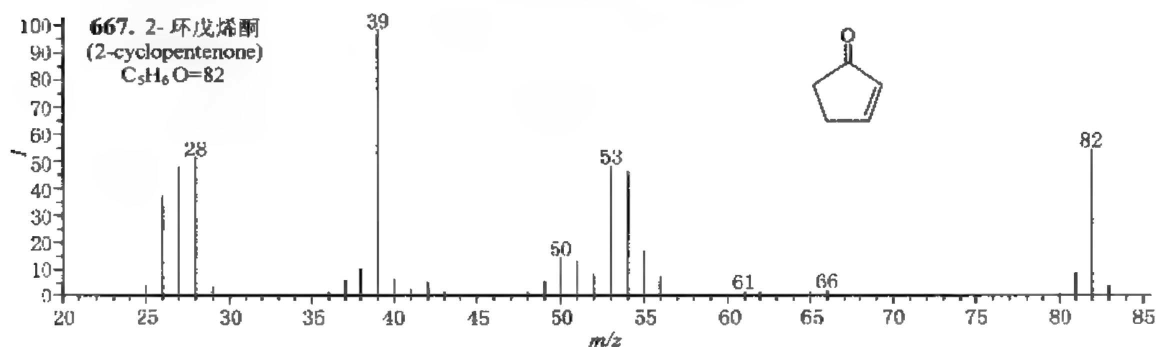

664. 3-甲基环戊酮
(3-methylcyclopentanone)
C6H10O=98
O
CH3
69
55
42
98
26
83
I
m/z

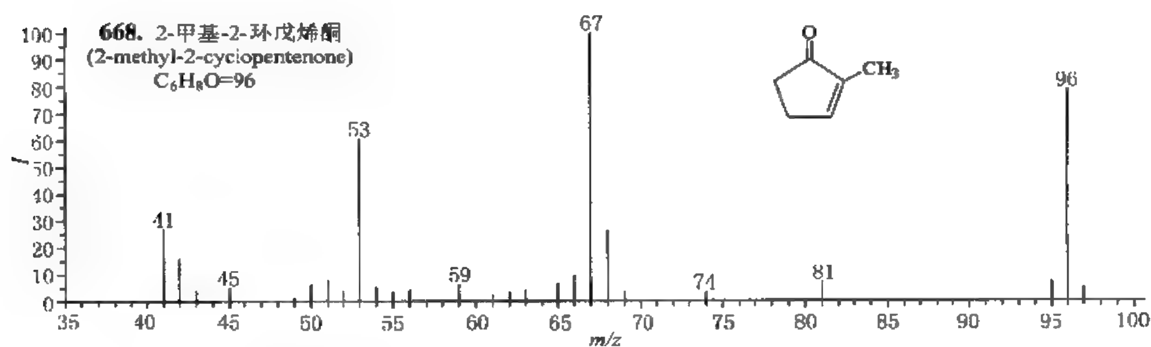

665. 2,2,5,5-四甲基环戊酮
(2,2,5,5-tetramethylcyclopentanone)
C9H16O=140
CH3
CH3
CH3
CH3
O
56
41
69
140
29
85
97
107
112
125
I
m/z

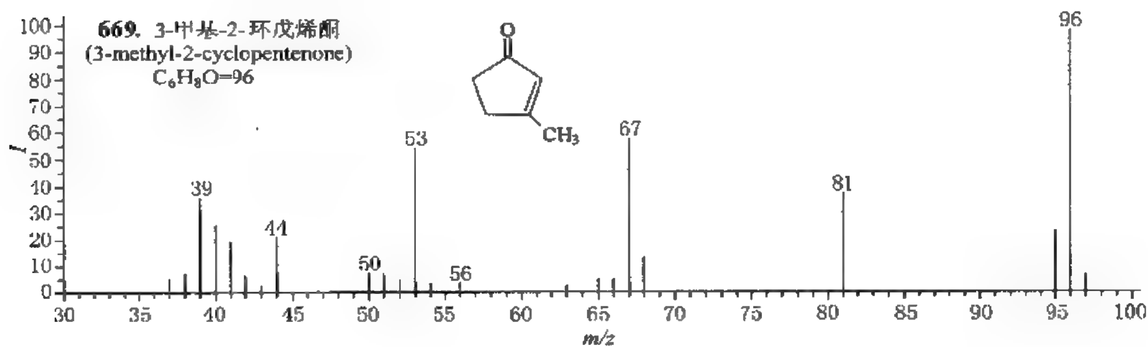

666. 2-氯环戊酮
(2-chlorocyclopentanone)
C5H7OCl=118
O
Cl
55
62
83
118
27
39
75
89
I
m/z

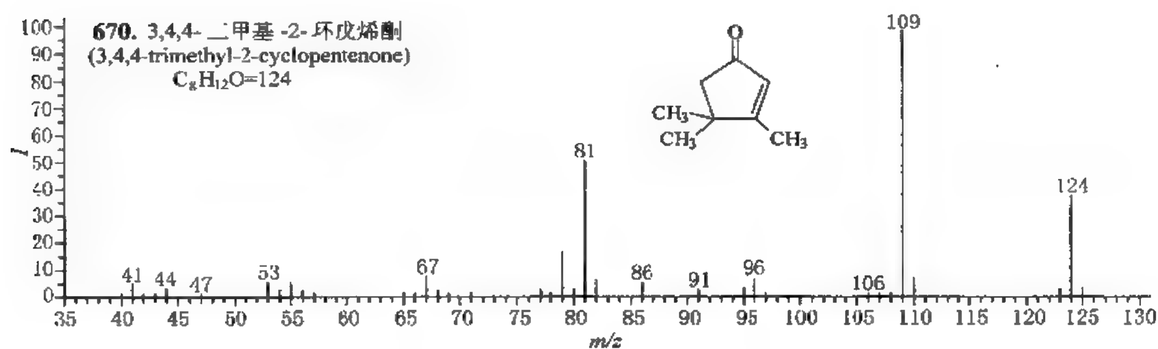
## 五、α,β-环戊烯酮类

α,β-环戊烯酮类（667～670）的主要裂解是 M—CO，M—CHO 和 M—$CH_3$CO。



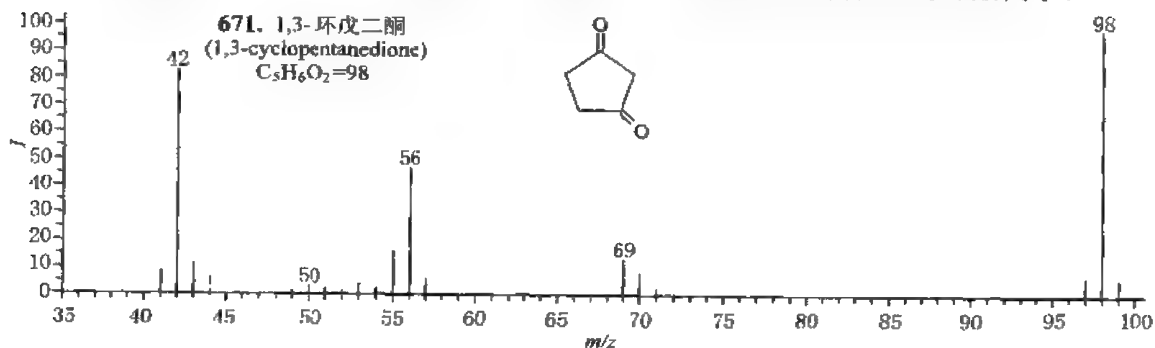



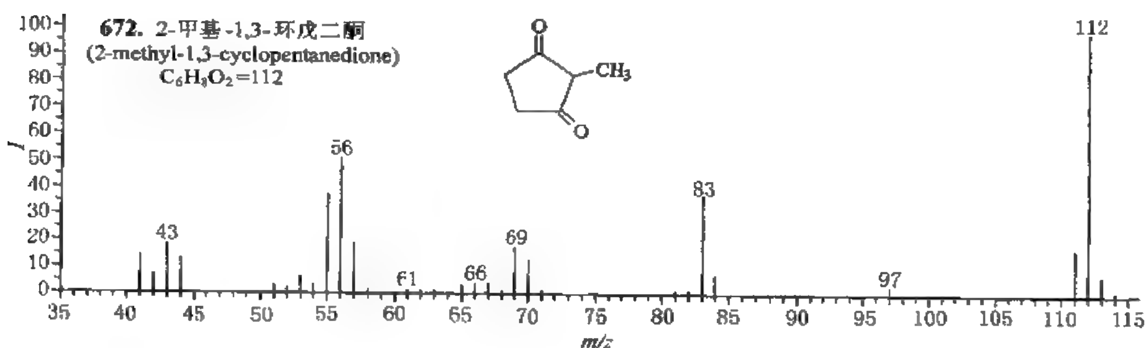



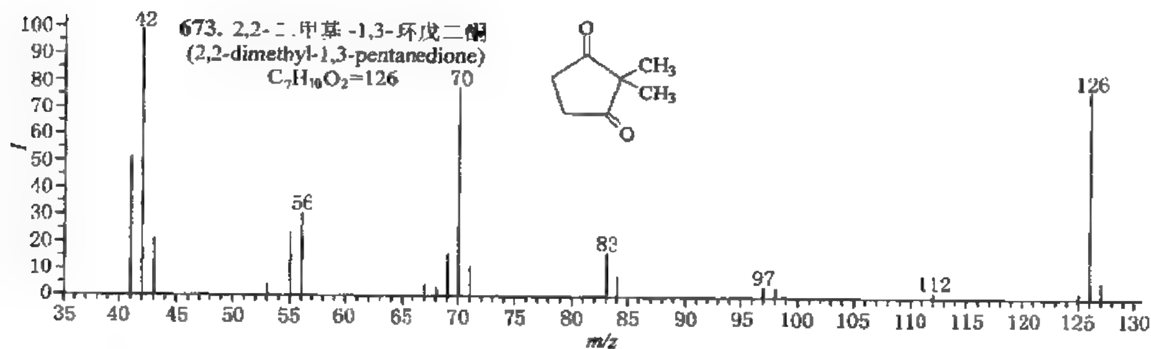



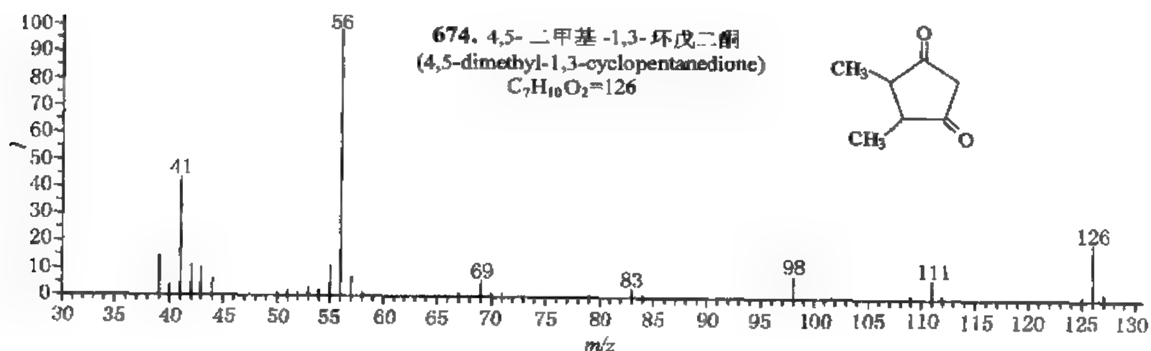
## 六、环戊二酮类

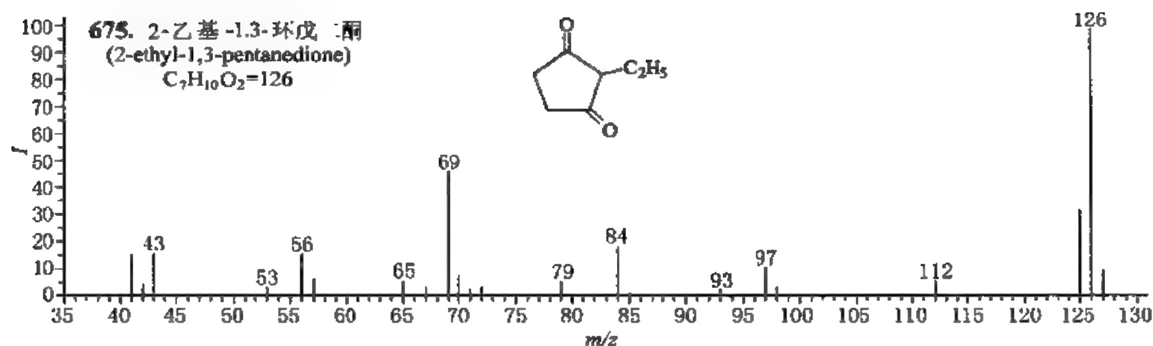
环戊二酮类（671～675）的裂解与上述相似，但另有乙烯酮或烷基乙烯酮离子。



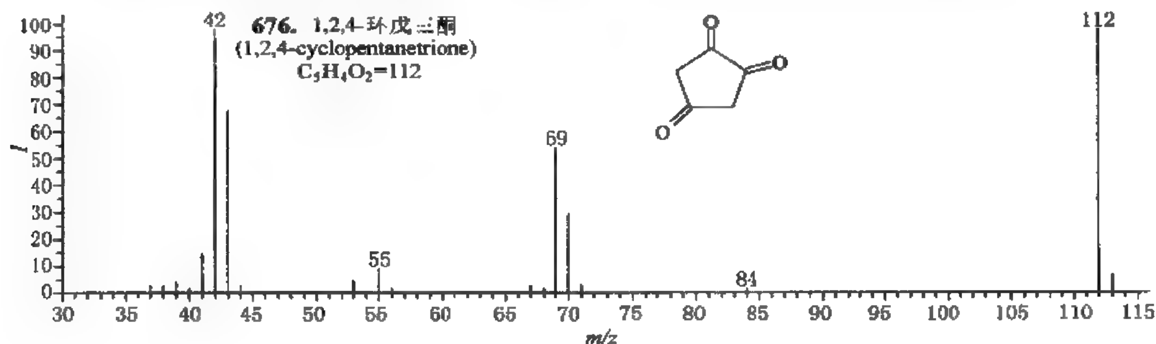



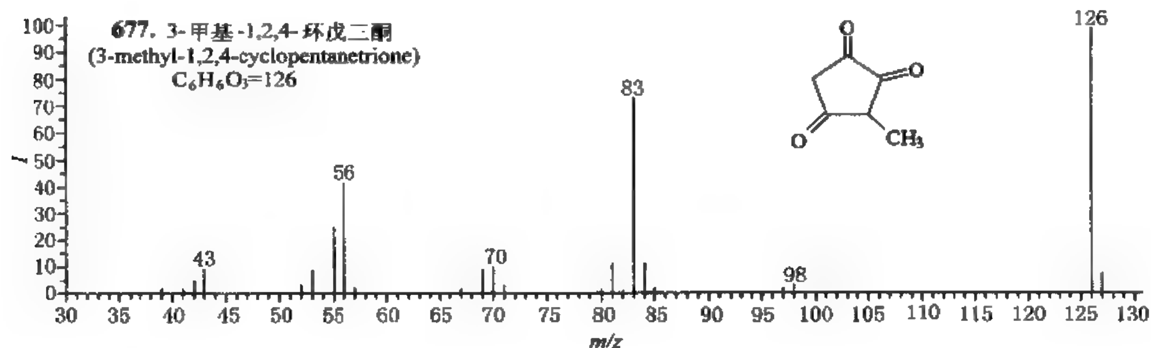



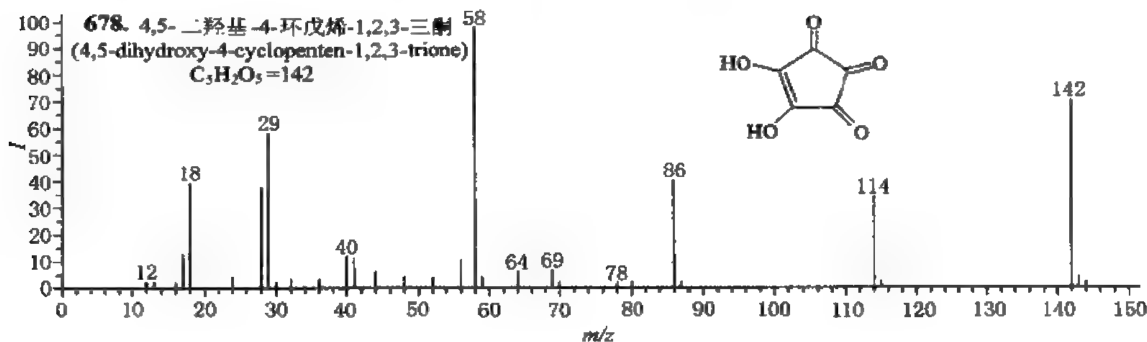



## 七、环戊三酮类

环戊三酮类（676，677）的裂解有 M−CO，M−CHO，M−$CH_2CO$，M−$CH_3CO$ 和 M−CO−CO。4,5-二羟基-4-环戊烯-1,2,3-三酮（678）的裂解是连续失去一氧化碳。



## 八、环己酮类

（1）环己酮（679）的裂解是 M－CO，M－CHO 和 M－$C_3H_7$，并有乙烯酮离子。

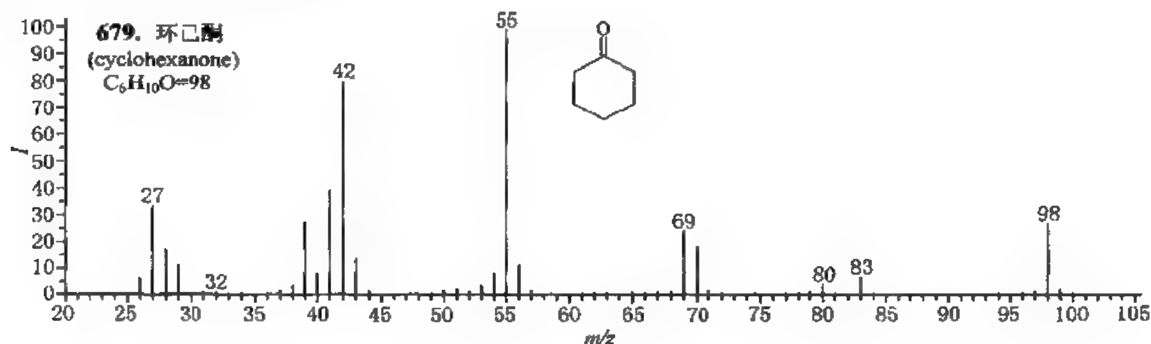
（2）2-甲基环己酮（680）的裂解是 M－CO，M－CHO，M－$C_4H_9$ 和 M－$C_4H_{10}$，并有甲基乙烯酮离子。

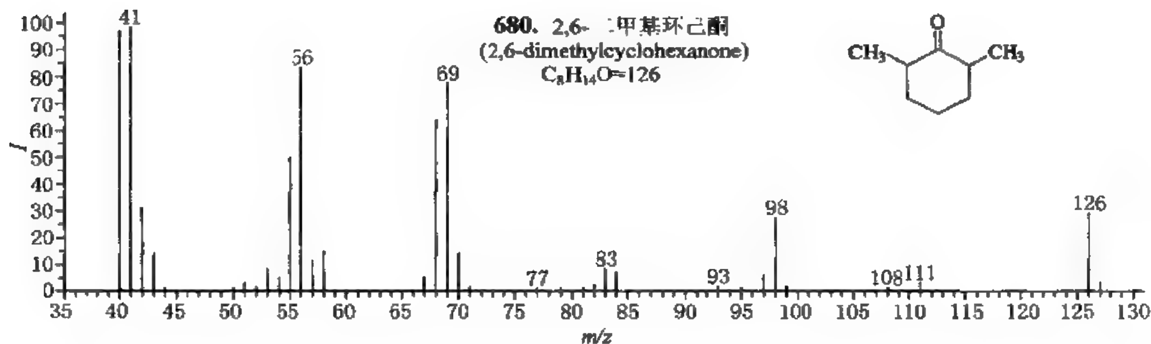
（3）2,2,6-三甲基环己酮（681）有 M－$C_4H_{10}$和甲基乙烯酮离子。

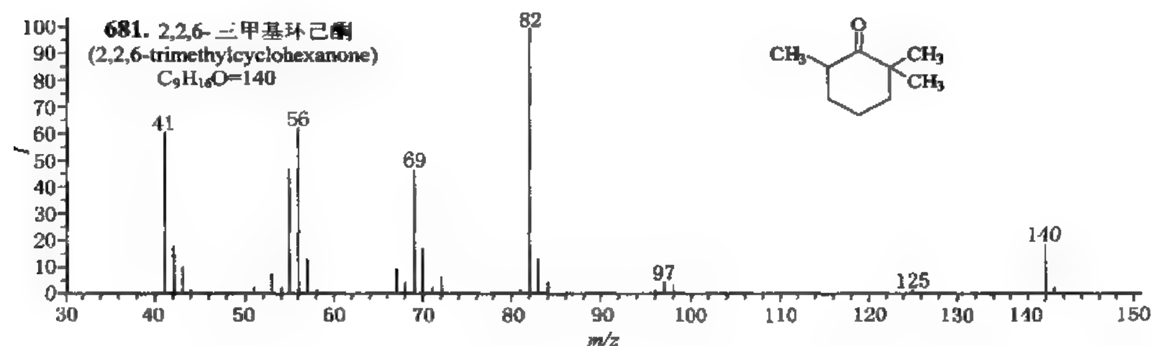
（4）邻羟基环己酮（682）有失去乙烯醇的离子 $m/z$ 70 和乙烯醇离子 $m/z$ 44，另有 M－CHO－CO 离子 $m/z$ 57。

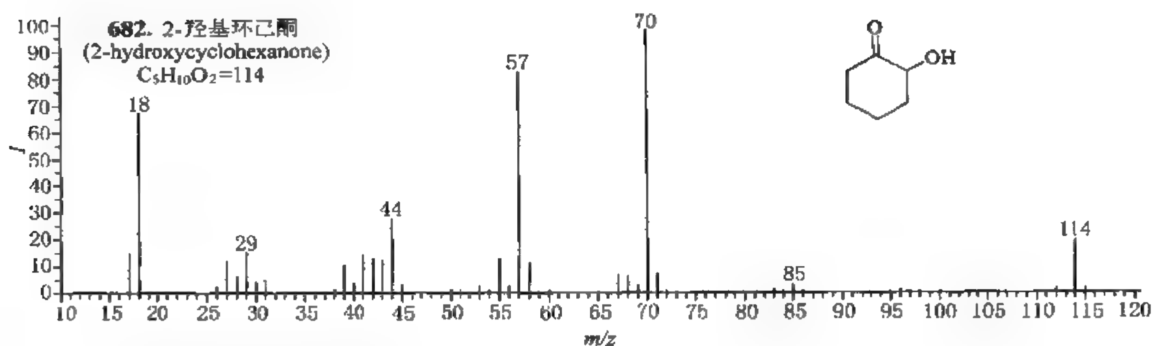
（5）4-羟基-4-甲基环己酮（683）的主要离子是 M－$C_3H_5O$ 离子 $m/z$ 71。

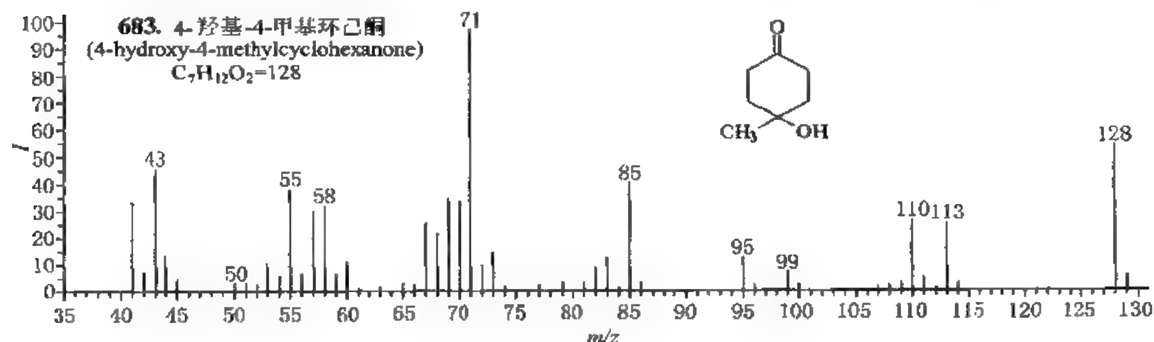
（6）2-乙酰基环己酮（684）的主要离子是 M－$CH_3$，M－CO，M－$C_3H_7$，M－$C_4H_8$，M－$C_3H_6COCH_3$和乙酰基离子。

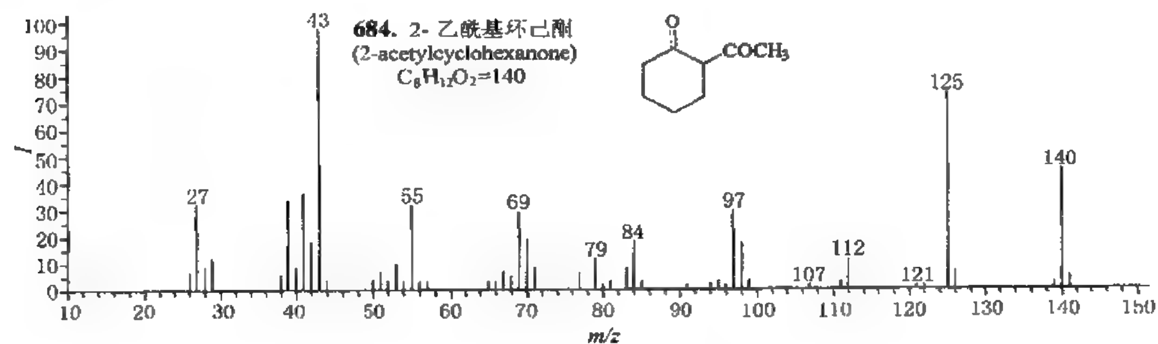


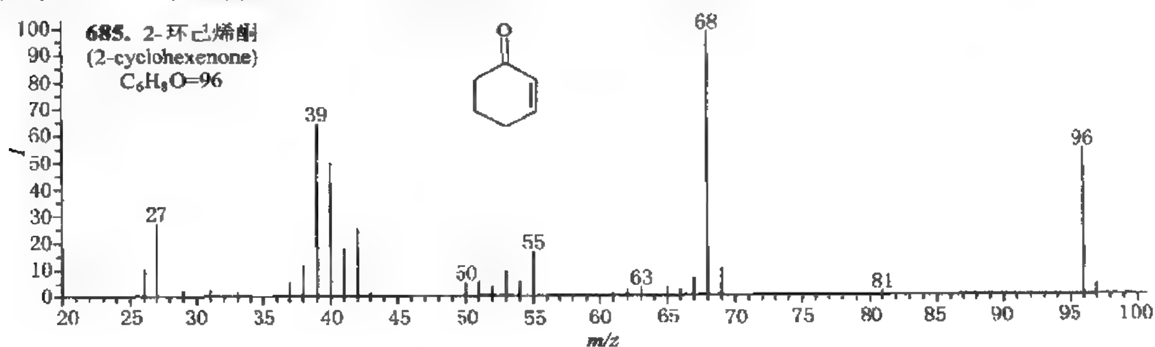


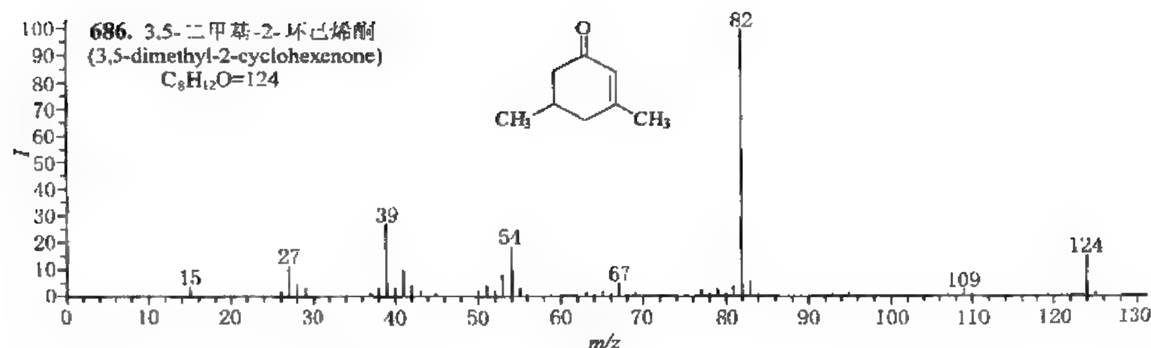



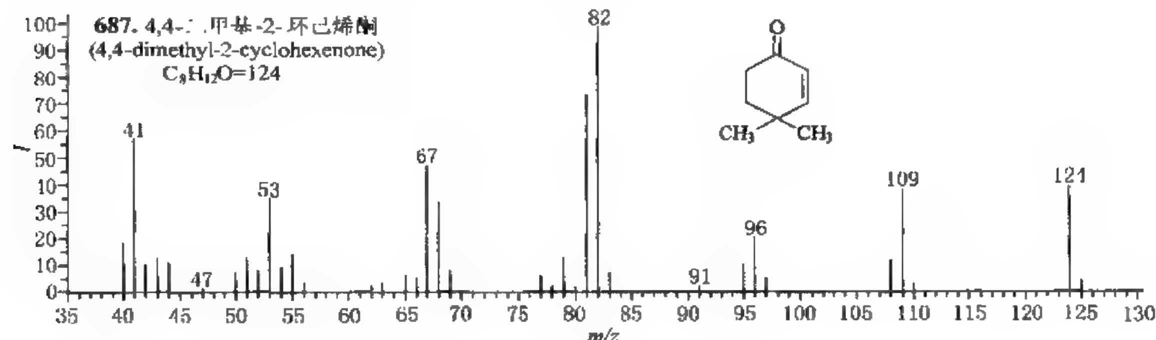



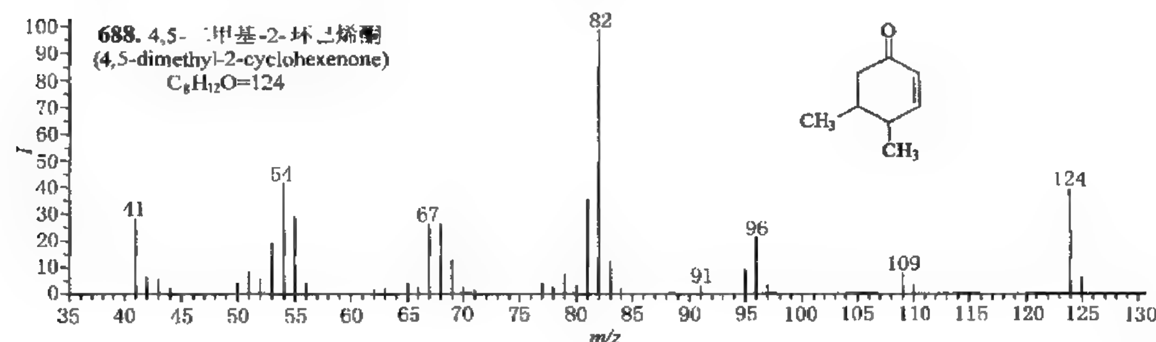

## 九、环己-2-烯酮类

环己-2-烯酮类（685～688）的主要裂解是RDA裂解失去乙烯或丙烯，然后是失去一氧化碳，但4,4-二甲基衍生物（687）还能产生 M—$CH_2CO$ 离子和 M—$CH_3CO$ 离子。



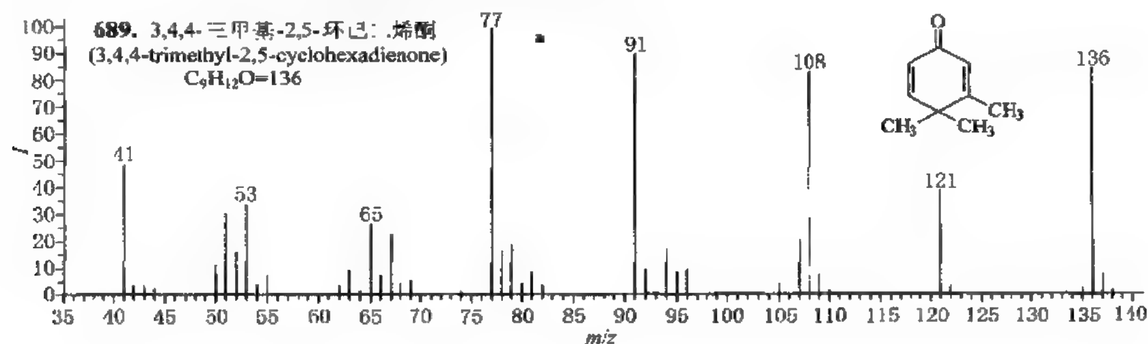


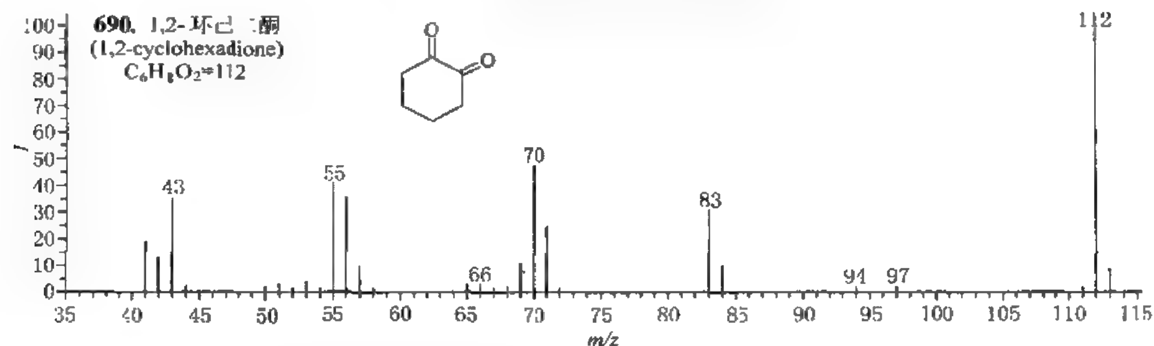

## 十、2,5 环己二烯酮类

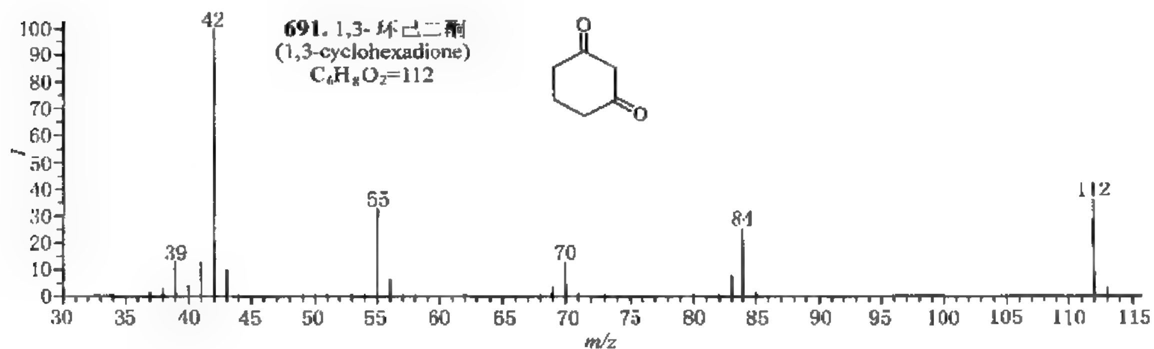
2,5-环己二烯酮类中的 3,4,4-三甲基取代物（689），主要是失甲基，失一氧化碳，离子 $m/z$ 91和 $m/z$ 77 是重排出的草鎓离子和苯基离子。

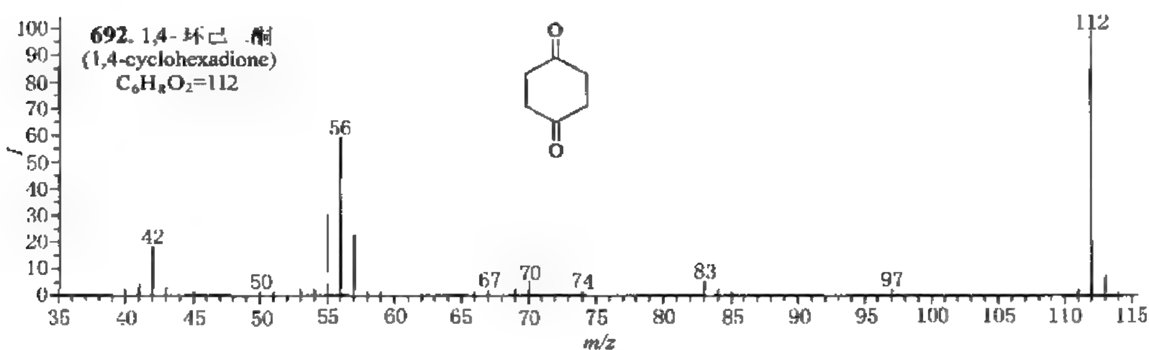


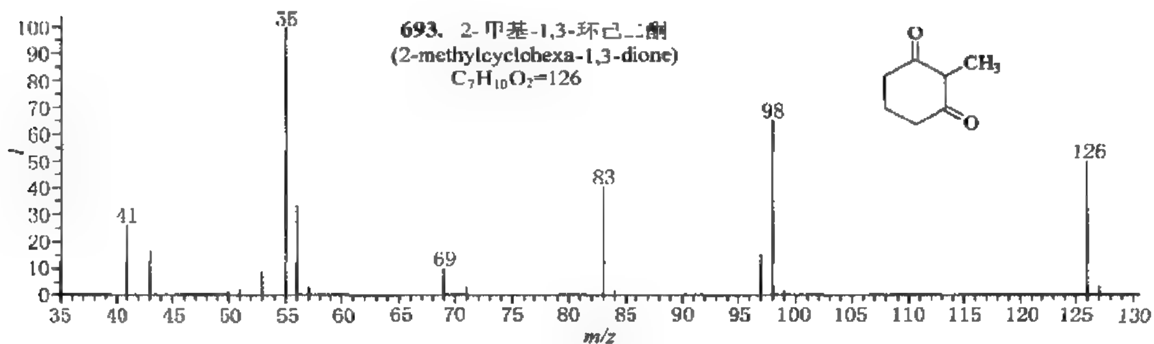
## 十一、环己二酮类

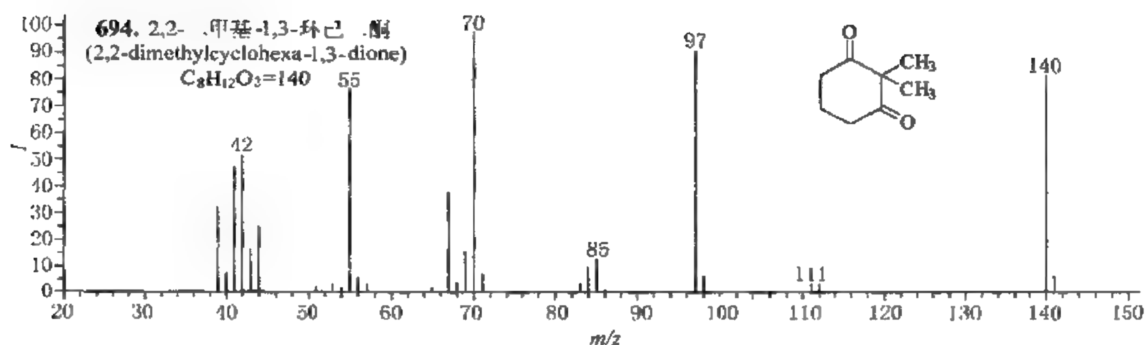
这类化合物（690～695）的主要离子有M－CO，M－CHO，M－$CH_2CO$，M－$CH_3CO$以及$C_2H_4CO^{+}$、$C_3H_5O^{+}$和$CH_2CO^{+}$。有甲基取代时则加入甲基。

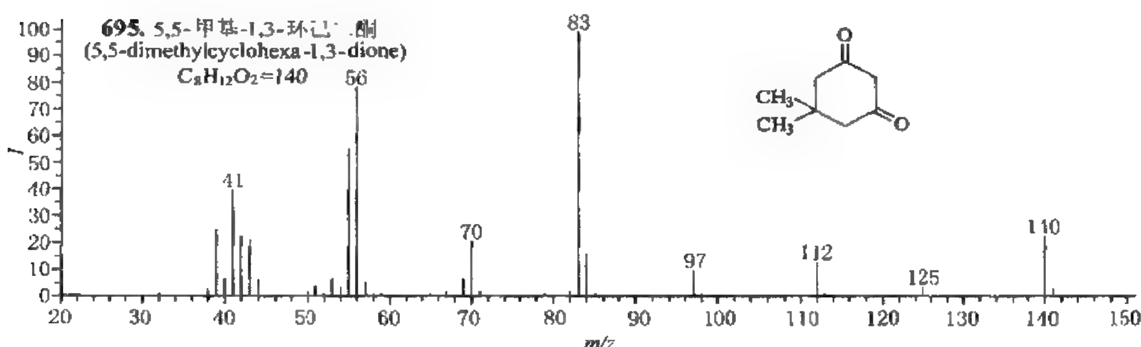


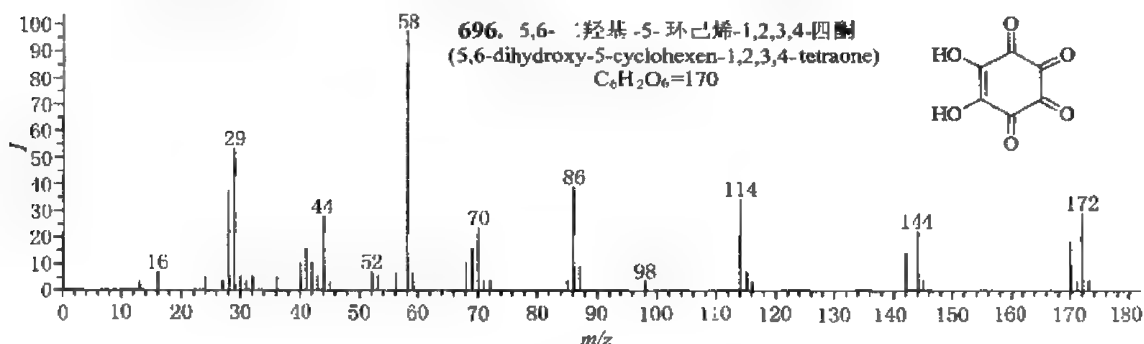






## 十二、环己四酮类

5,6-二羟基衍生物（696）的主要裂解是M－CO－CO以及M－2H－CO－CO－CO－CO。




## 十三、芳 香 酮 类

（1）苯乙酮（697）和烷基苯乙酮类（698～702）的裂解途径都是M－$CH_3$－CO－$C_2H_2$。

（2）羟基苯乙酮类（703～706）的裂解途径是M－$CH_3$－CO－CO－$C_2H_2$，二羟基苯乙酮要再多失去一分子一氧化碳而不失乙炔。

（3）甲氧基环己酮（707）的主要裂解途径是M－$CH_3$－CO－$CH_2O$－$C_2H_2$，另一裂解途径是失乙醛和重排失一氧化碳。

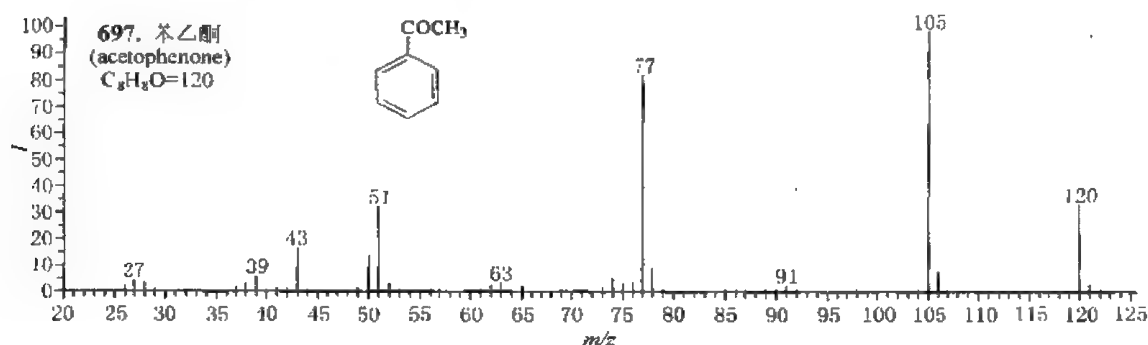
（4）乙酰基苯乙酮（709，710）的裂解途径与羟基苯乙酮一样，即M－$CH_3$－CO－CO－

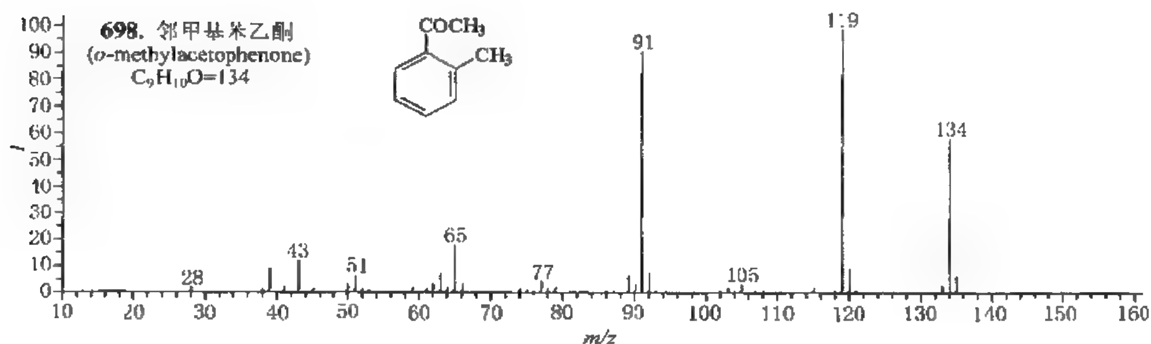
$C_2H_2$，失去第二分子一氧化碳时要发生甲基的重排反应。

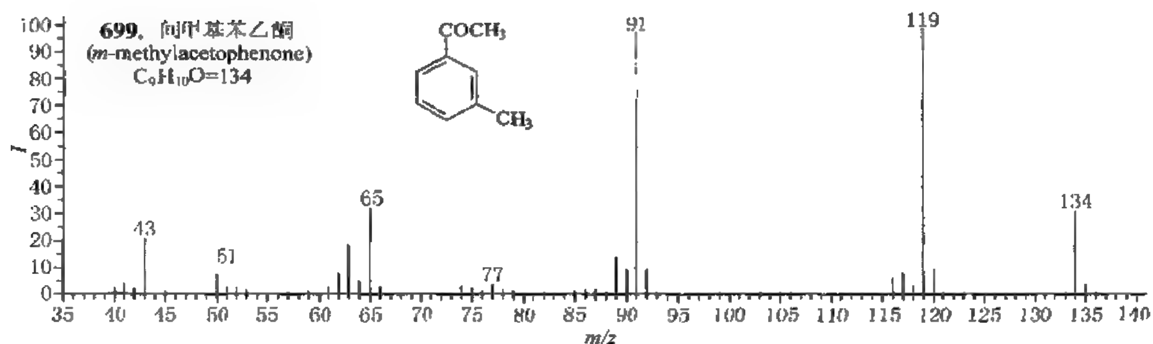
（5）二苯酮（711）的裂解途径是 M $-C_6H_5-CO-C_2H_2$，二苯基乙二酮（712）则为 M $-C_6H_5CO-CO-C_2H_2$。

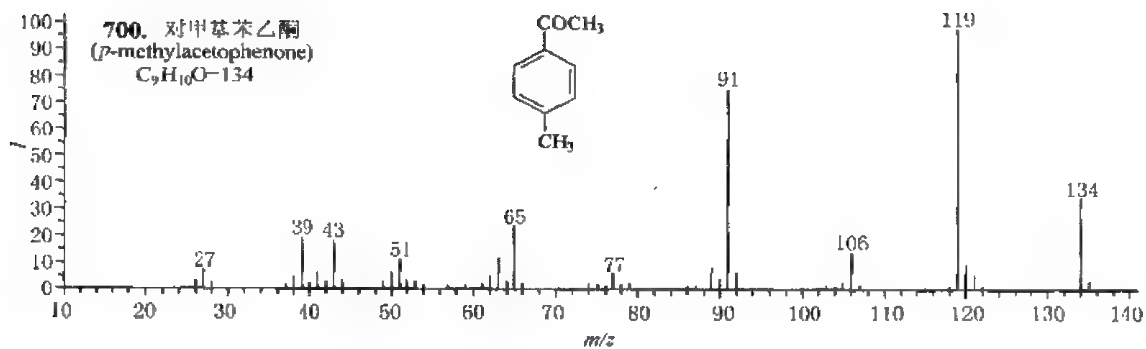
（6）环庚三烯酮（713）的裂解途径是 M $-CO-C_2H_2$。

（7）苯基丙酮（714）的主要裂解途径是 M $-CH_3CO-C_7H_7$，另有离子 $m/z$ 43（$CH_3CO^+$）和能进行麦氏重排裂解失去乙烯酮得离子 $C_7H_8^{+\cdot}$（$m/z$ 92）。

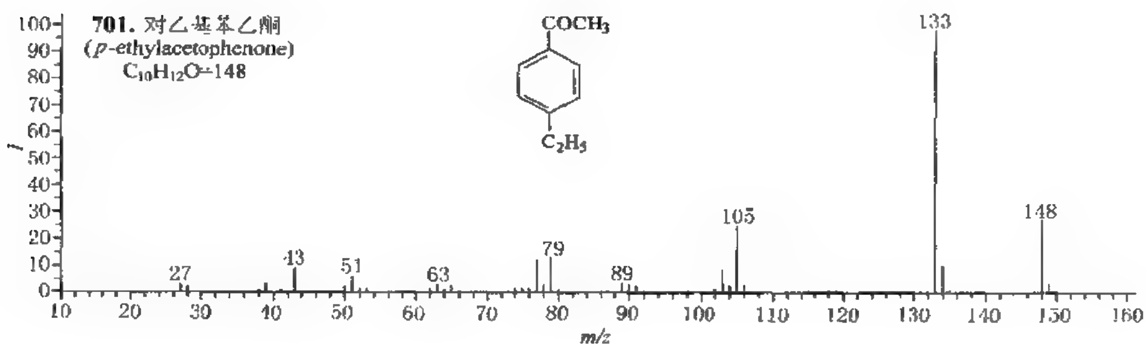


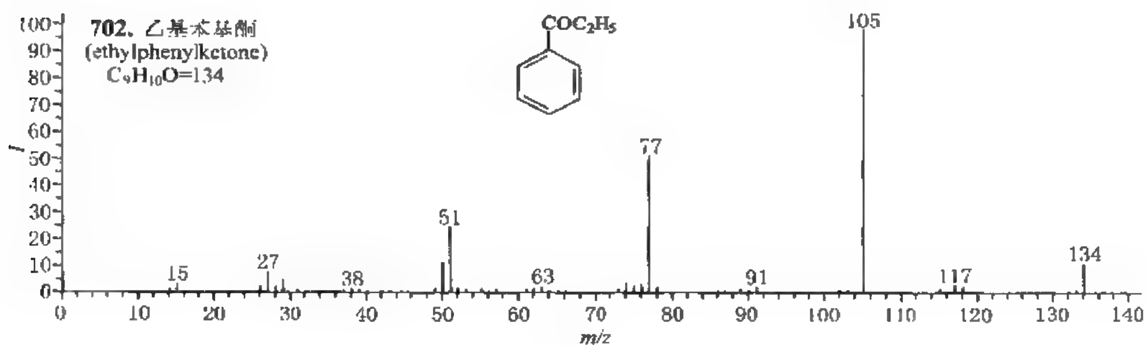





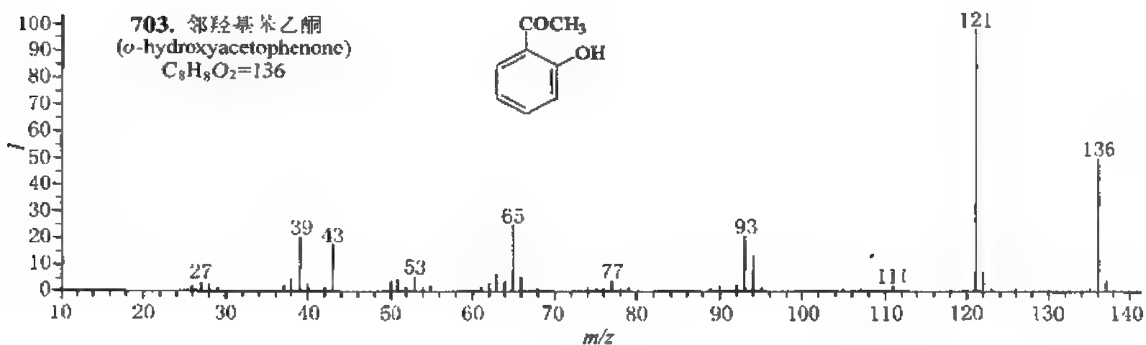
700. 对甲基苯乙酮
(p-methylacetophenone)
C9H10O=134
COCH3
CH3
119
91
134
106
65
39
43
51
27
77
m/z

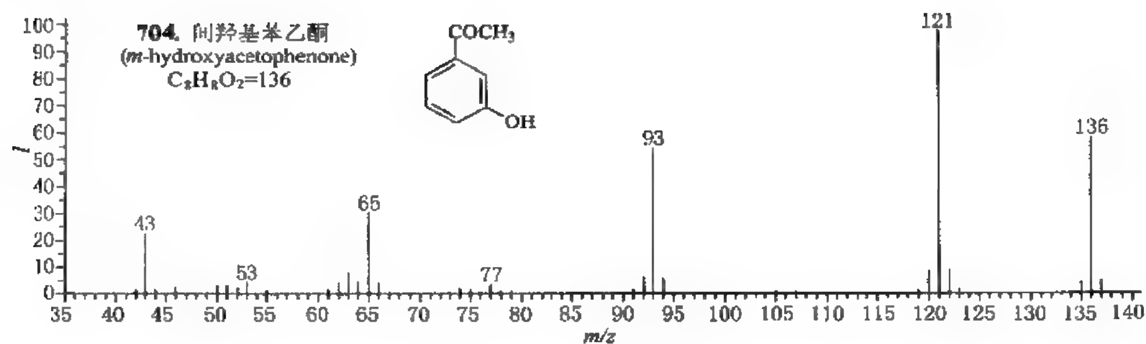
701. 对乙基苯乙酮
(p-ethylacetophenone)
C10H12O=148
COCH3
C2H5
133
148
105
79
43
51
27
63
89
m/z

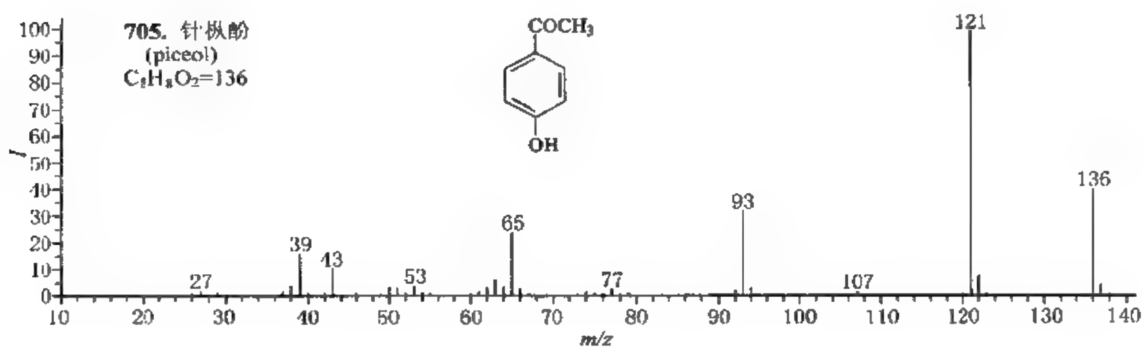
702. 乙基苯基酮
(ethylphenylketone)
C9H10O=134
COC2H5
105
77
51
134
27
15
38
63
91
117
m/z

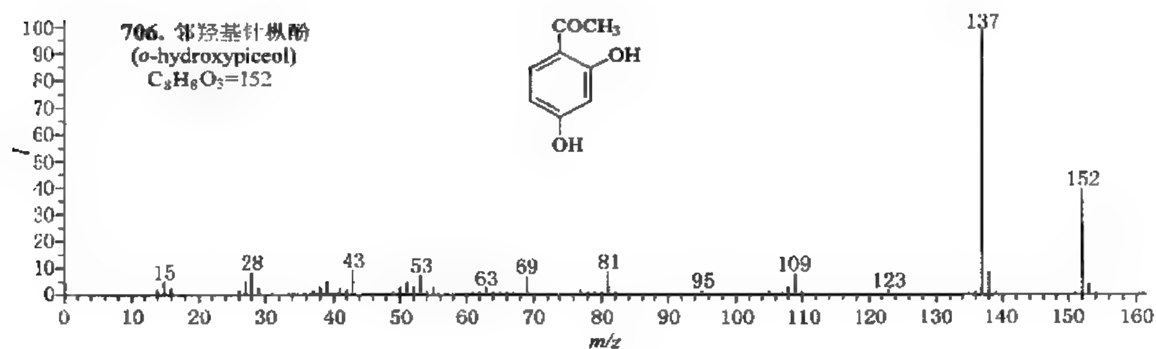
703. 邻羟基苯乙酮
(o-hydroxyacetophenone)
C8H8O2=136
COCH3
OH
121
136
65
39
43
93
53
27
77
111
m/z



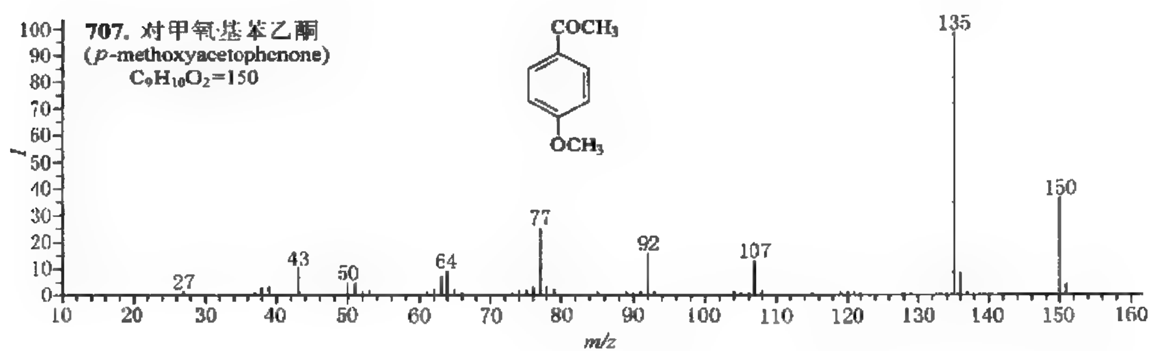
704. 间羟基苯乙酮
(m-hydroxyacetophenone)
C8H8O2=136
COCH3
OH
121
136
93
65
43
53
77
I
m/z

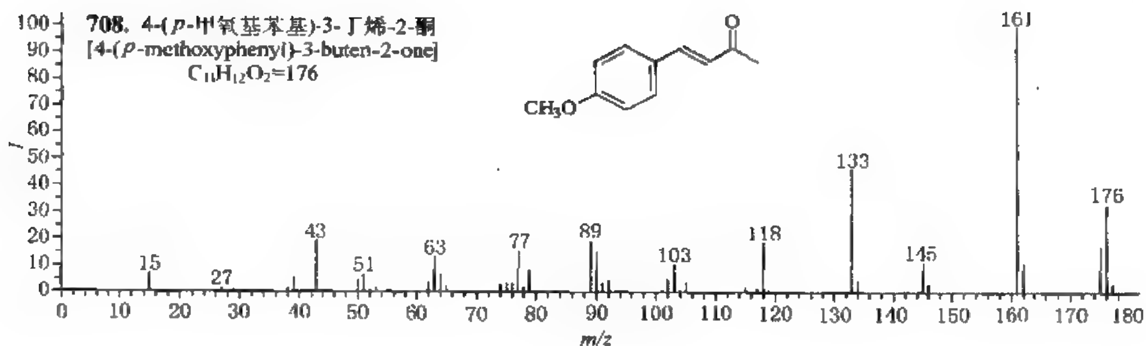
705. 针枞酚
(piceol)
C8H8O2=136
COCH3
OH
121
136
93
65
39
43
27
53
77
107
I
m/z

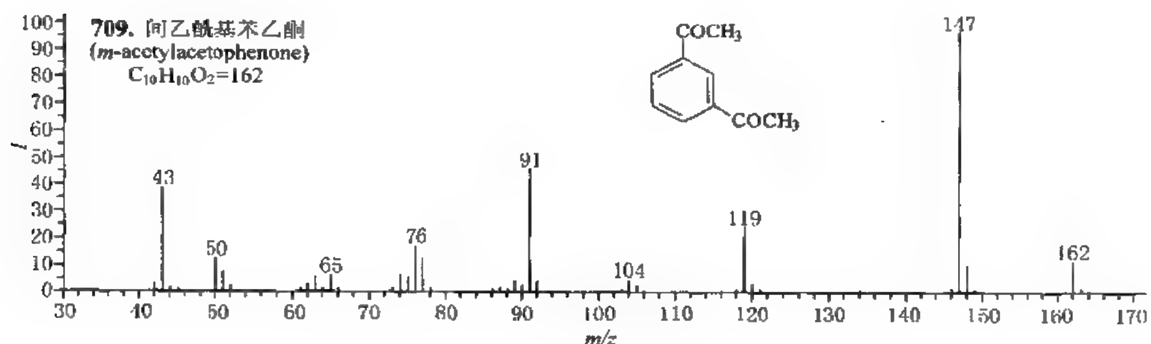



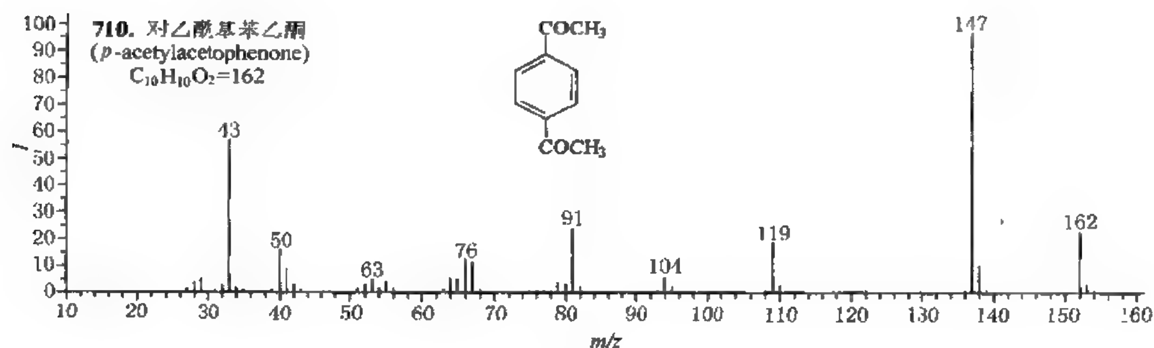
706. 邻羟基针枞酚
(o-hydroxypiceol)
C8H8O3=152
COCH3
OH
OH
137
152
15
28
43
53
63
69
81
95
109
123
I
m/z

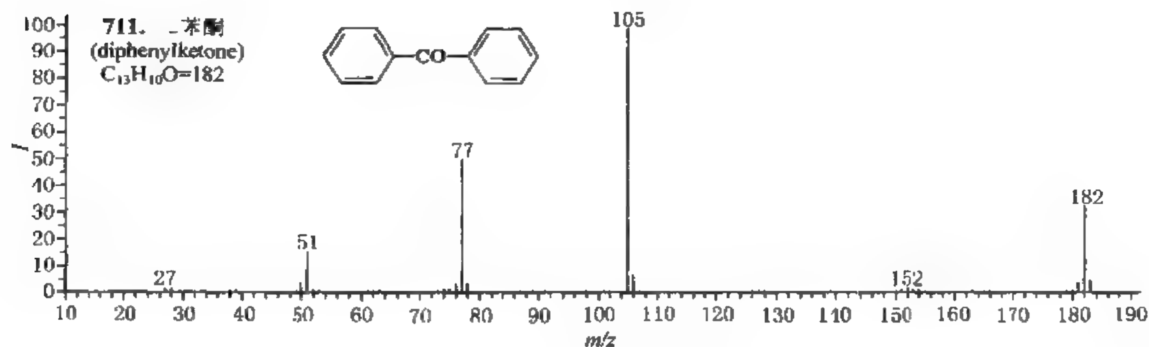



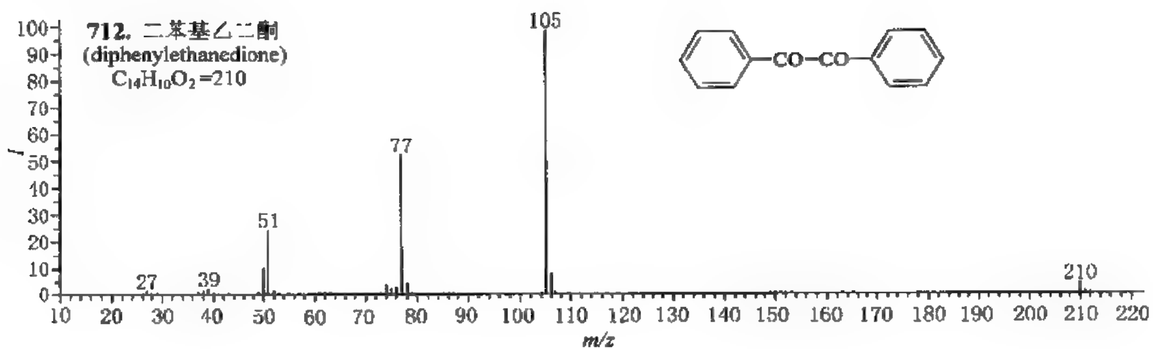
707. 对甲氧基苯乙酮
(p-methoxyacetophenone)
C9H10O2=150
COCH3
OCH3
135
150
77
92
107
64
43
50
27
I
m/z


708. 4-(p-甲氧基苯基)-3-丁烯-2-酮
[4-(p-methoxyphenyl)-3-buten-2-one]
$C_{11}H_{12}O_2$=176
O
$CH_3O$
161
133
176
15
27
43
51
63
77
89
103
118
145
I
m/z

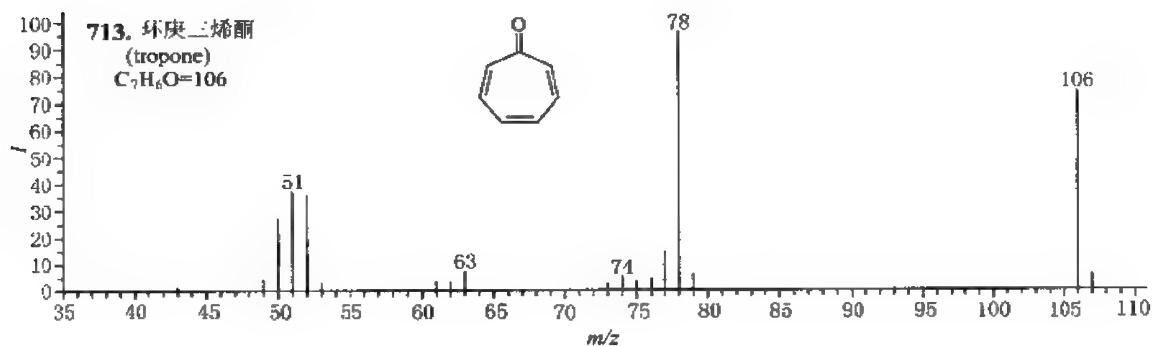

709. 间乙酰基苯乙酮
(m-acetylacetophenone)
$C_{10}H_{10}O_2$=162
$COCH_3$
$COCH_3$
147
43
91
50
65
76
104
119
162
I
m/z


710. 对乙酰基苯乙酮
(p-acetylacetophenone)
$C_{10}H_{10}O_2$=162
$COCH_3$
$COCH_3$
147
43
50
63
76
91
104
119
162
I
m/z

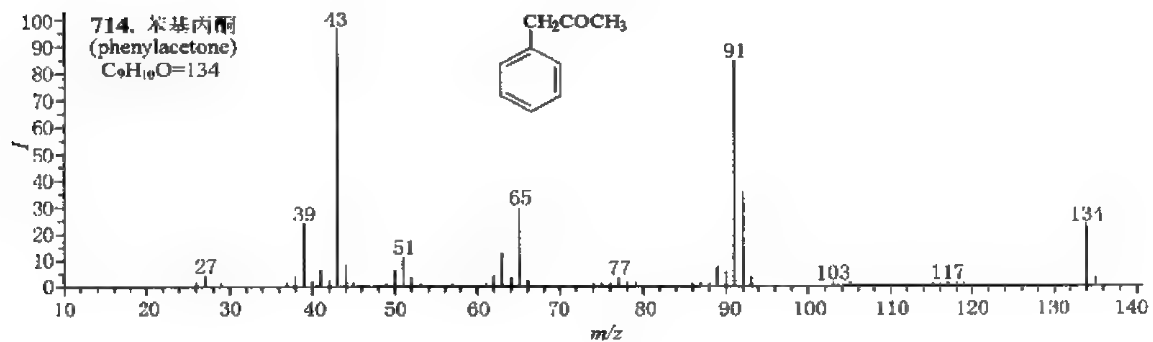

711. 二苯酮
(diphenylketone)
$C_{13}H_{10}O$=182
CO
105
77
182
51
27
152
I
m/z



712. 二苯基乙二酮
(diphenylethanedione)
$C_{14}H_{10}O_2$=210
CO—CO
105
77
51
27
39
210
m/z
I

713. 环庚三烯酮
(tropone)
$C_7H_6O$=106
O
78
106
51
63
74
m/z
I

714. 苯基丙酮
(phenylacetone)
$C_9H_{10}O$=134
$CH_2COCH_3$
43
91
65
39
51
27
77
103
117
134
m/z
I

# 第七章　羧酸、酸酐、酰卤、酰胺和酯

## 第一节　羧　酸　类

### 一、直链脂肪一元酸类

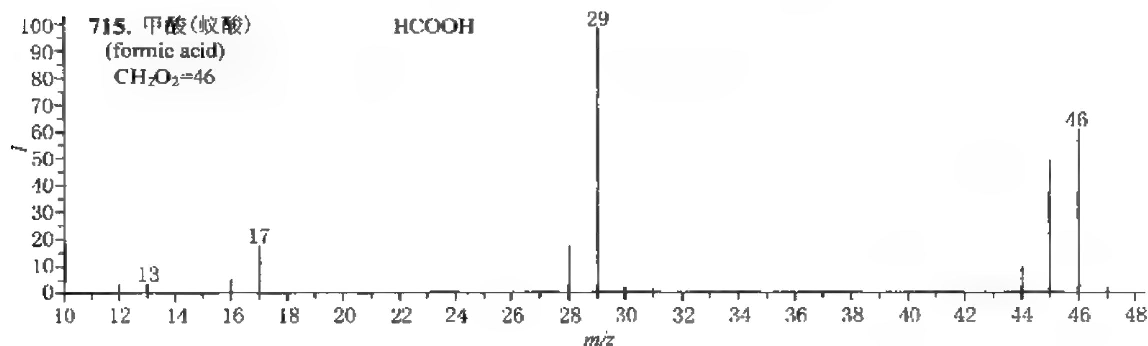
（1）甲酸（715）、乙酸（716）和丙酸（717）都能进行羰基两侧的 $\alpha$-裂解，失去氢、甲基、乙基和羟基。

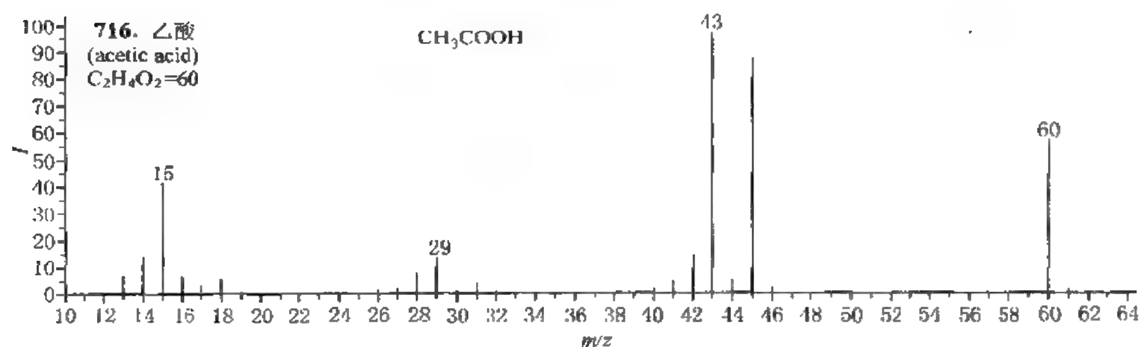
（2）自丁酸（718）开始以上的各羧酸，都有麦氏重排离子 $m/z$ 60，羧基离子 $m/z$ 45 则普遍存在。

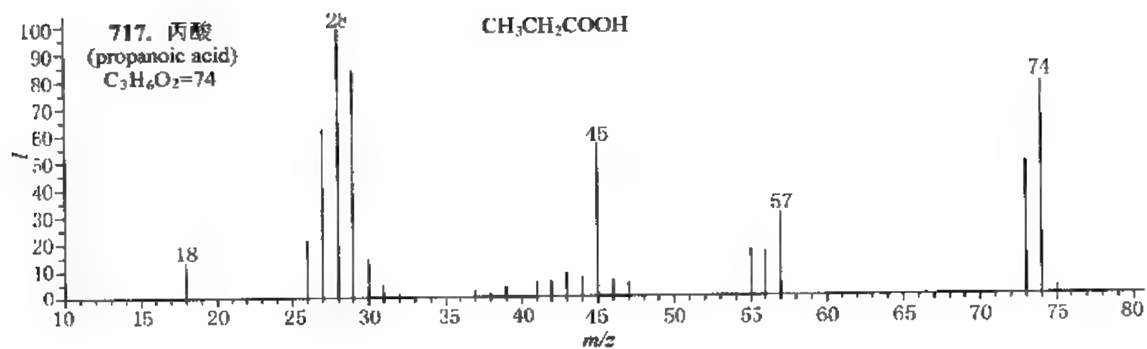
（3）自丁酸（718）开始以上的各羧酸，都有强峰 $m/z$ 73（$^{-}CH_2CH_2COOH$），随着烷链的加长，由 $m/z$ 73 开始，每增加 4 个亚甲基，即出现 1 个较强的含羧基的离子，这些离子可用通式 $^{-}(CH_2)_nCOOH$ 表示，$n=2$，6，10，14 等，分别为 $m/z$ 73，129，185，241，297…各离子相差 56u。

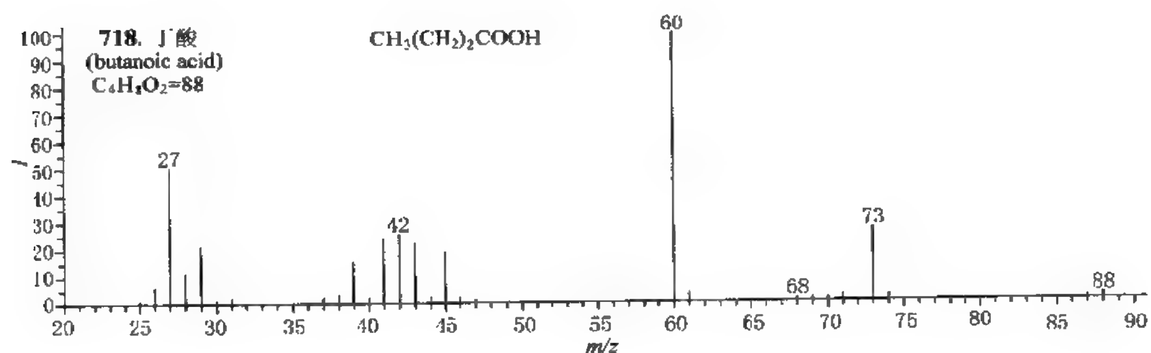
（4）$\alpha$-羟基乙酸（735）的主要离子是 $m/z$ 31（$CH_2\!=\!\dot{O}H$），$\alpha$-羟基丁酸（736）有麦氏重排离子 $m/z$ 76，其他离子是 M－COOH 和 M－COOH－$C_2H_4$。

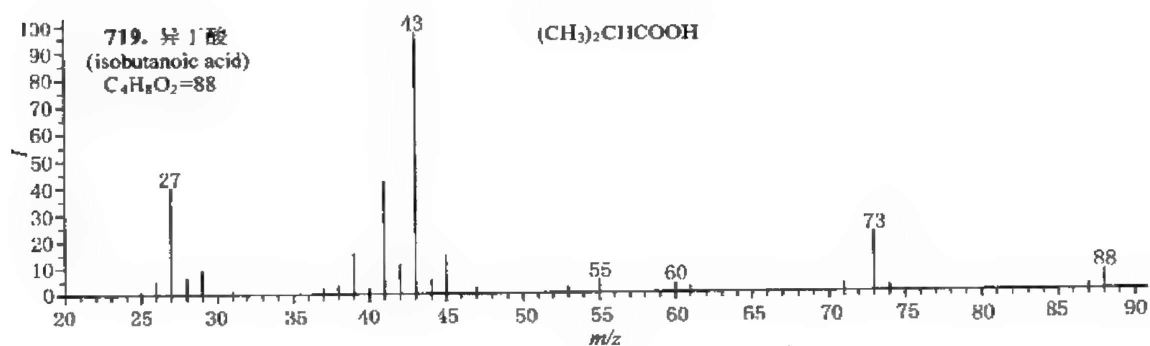
（5）烯酸类（737～739)都有 M－OH 和含双键的烃基离子。

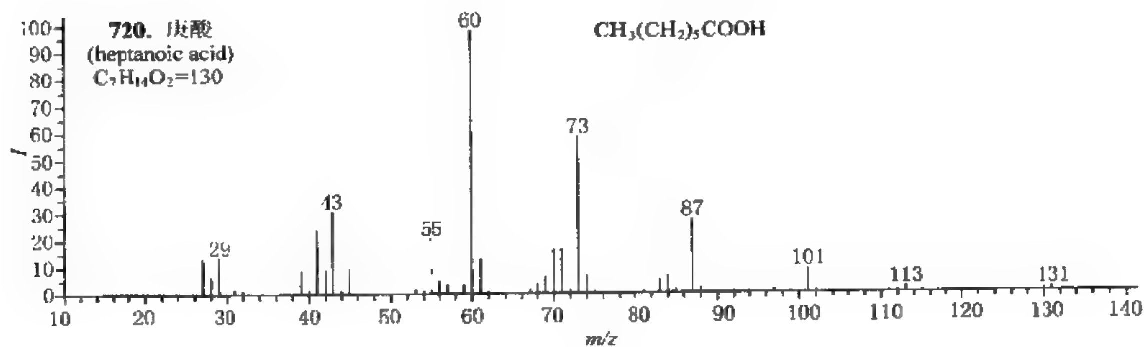


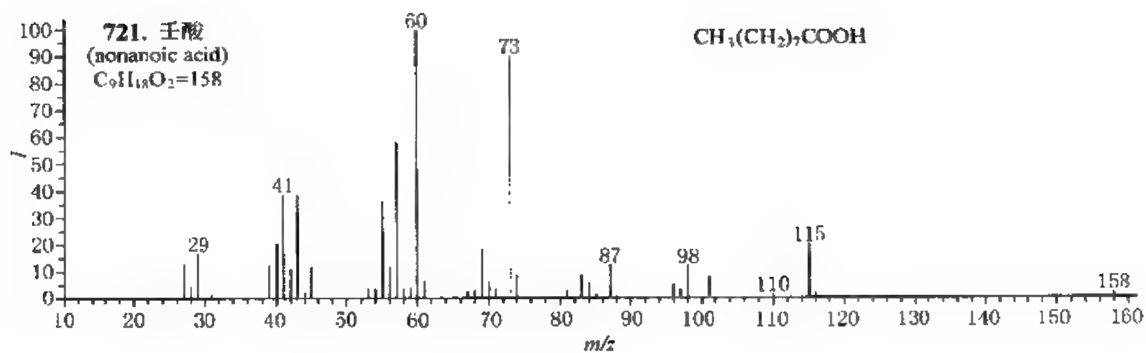




717. 丙酸
(propanoic acid)
$C_3H_6O_2$=74
$CH_3CH_2COOH$
28
45
57
74
18
m/z
I

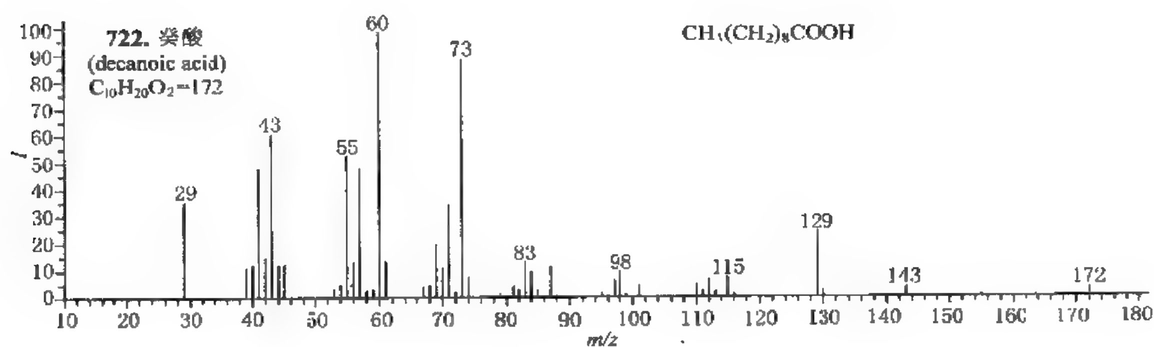

718. 丁酸
(butanoic acid)
$C_4H_8O_2$=88
$CH_3(CH_2)_2COOH$
60
27
42
73
68
88
m/z
I


719. 异丁酸
(isobutanoic acid)
$C_4H_8O_2$=88
$(CH_3)_2CHCOOH$
43
27
73
55
60
88
m/z
I

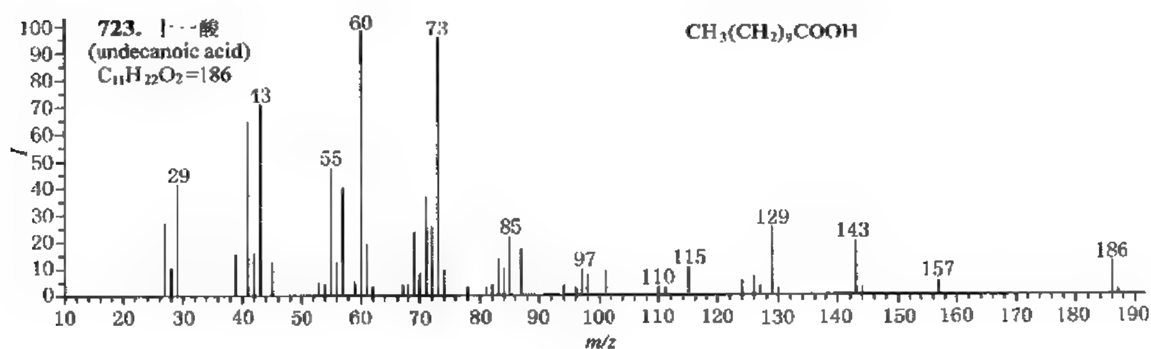

720. 庚酸
(heptanoic acid)
$C_7H_{14}O_2$=130
$CH_3(CH_2)_5COOH$
60
73
43
87
55
29
101
113
131
m/z
I



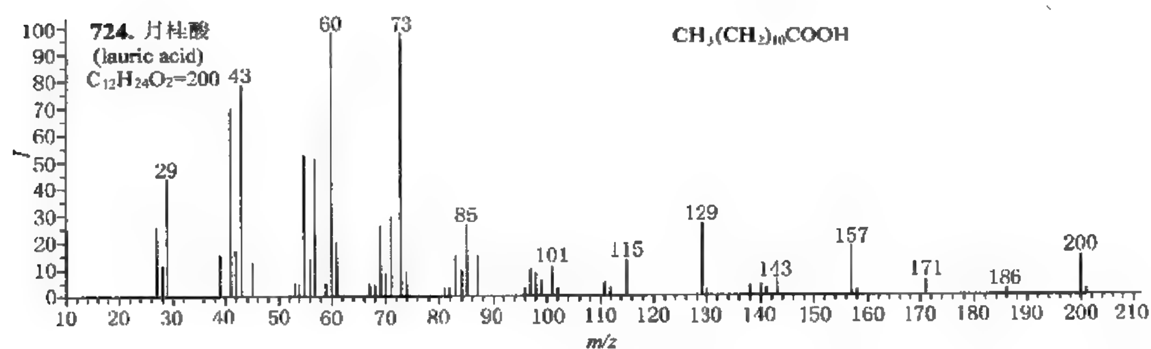
721. 壬酸
(nonanoic acid)
$C_9H_{18}O_2$=158
$CH_3(CH_2)_7COOH$
60
73
41
29
87
98
115
110
158
I
m/z

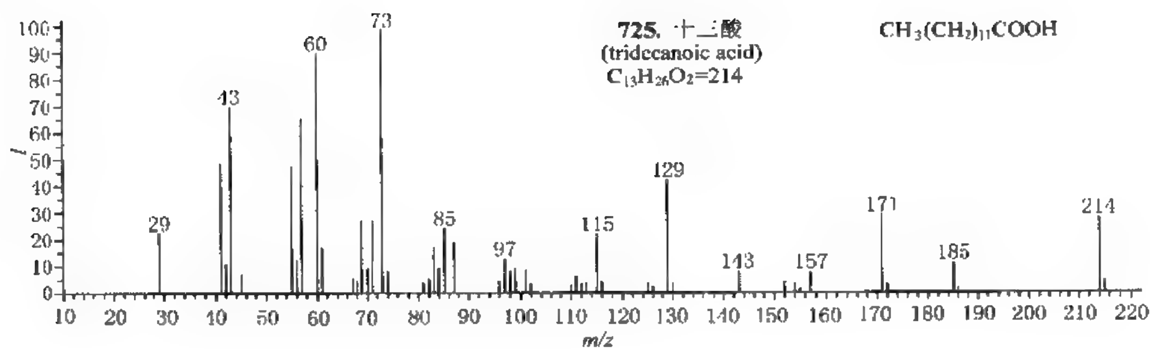
722. 癸酸
(decanoic acid)
$C_{10}H_{20}O_2$=172
$CH_3(CH_2)_8COOH$
60
73
43
55
29
83
98
115
129
143
172
I
m/z

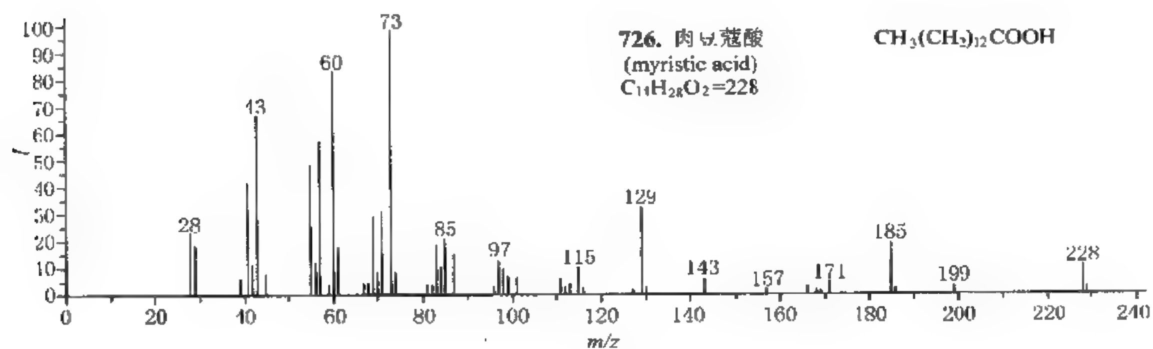



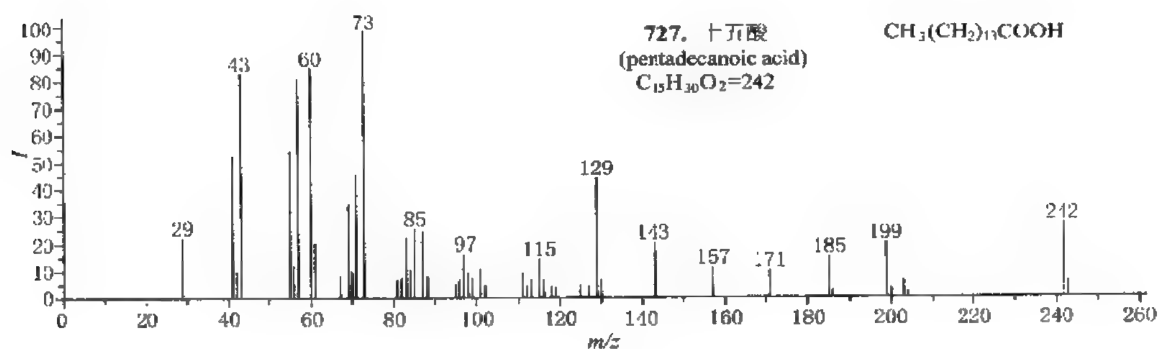
723.
(undecanoic acid)
$C_{11}H_{22}O_2$=186
$CH_3(CH_2)_9COOH$
60
73
43
55
29
85
97
110
115
129
143
157
186
I
m/z

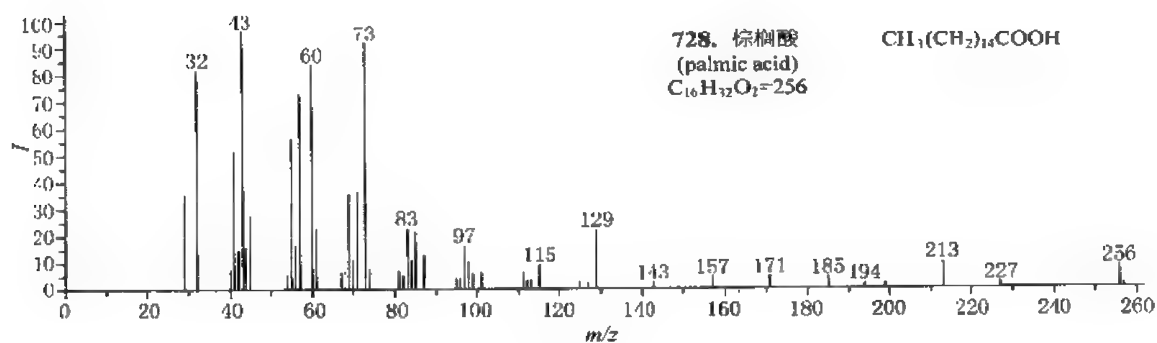



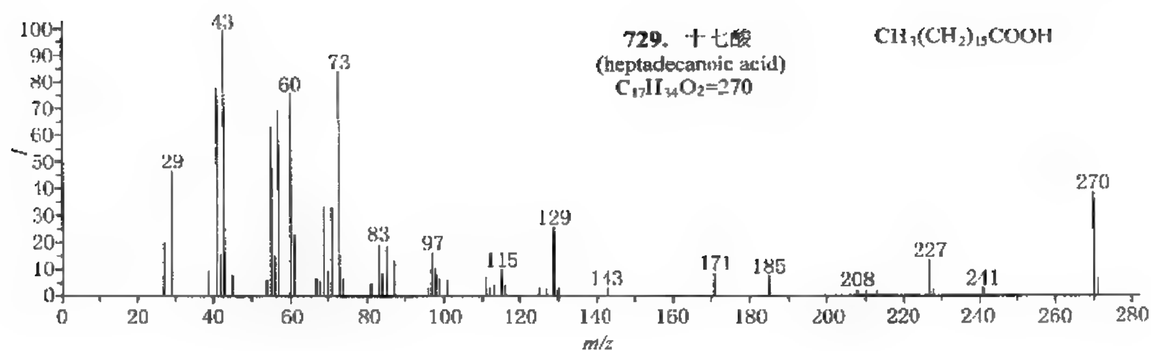
724. 月桂酸
(lauric acid)
$C_{12}H_{24}O_2$=200
$CH_3(CH_2)_{10}COOH$
60
73
43
29
85
101
115
129
143
157
171
186
200
I
m/z


725. 十三酸
(tridecanoic acid)
$C_{13}H_{26}O_2$=214
$CH_3(CH_2)_{11}COOH$

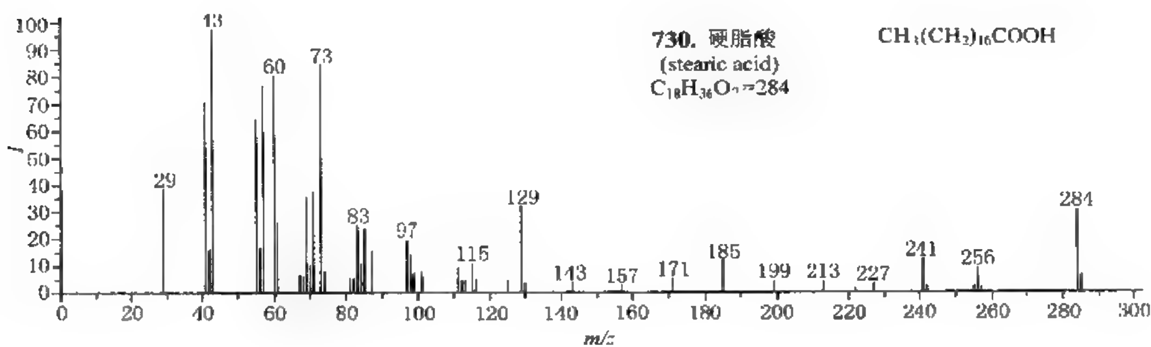

726. 肉豆蔻酸
(myristic acid)
$C_{14}H_{28}O_2$=228
$CH_3(CH_2)_{12}COOH$


727. 十五酸
(pentadecanoic acid)
$C_{15}H_{30}O_2$=242
$CH_3(CH_2)_{13}COOH$

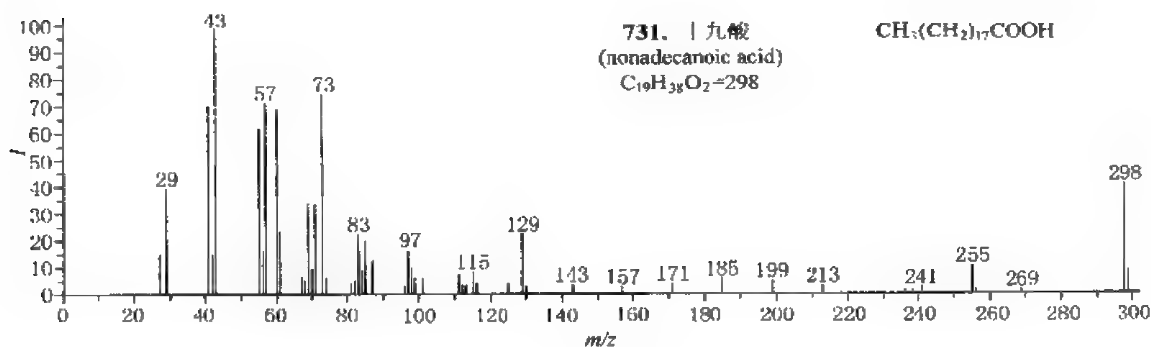

728. 棕榈酸
(palmic acid)
$C_{16}H_{32}O_2$=256
$CH_3(CH_2)_{14}COOH$



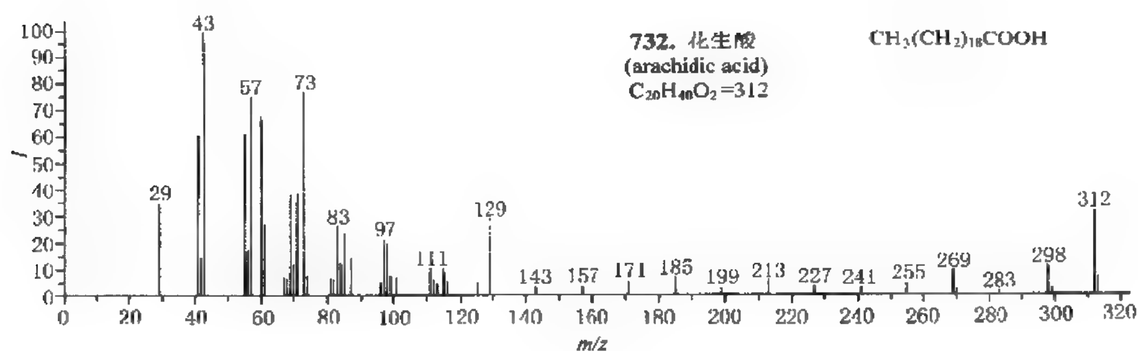
729. 十七酸
(heptadecanoic acid)
$C_{17}H_{34}O_2$=270
$CH_3(CH_2)_{15}COOH$
I
m/z
43
73
60
29
270
129
83
97
115
143
171
185
208
227
241
0 20 40 60 80 100 120 140 160 180 200 220 240 260 280
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100

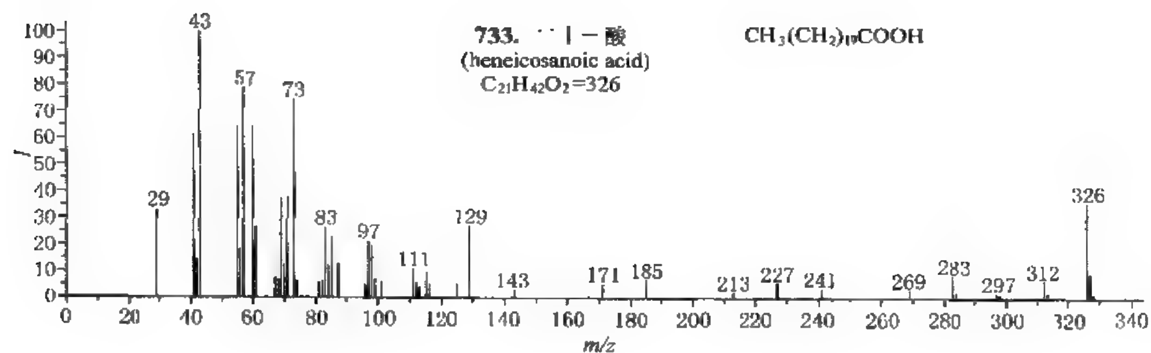
730. 硬脂酸
(stearic acid)
$C_{18}H_{36}O_2$=284
$CH_3(CH_2)_{16}COOH$
I
m/z
43
60
73
29
129
284
83
97
115
185
241
256
143
157
171
199
213
227
0 20 40 60 80 100 120 140 160 180 200 220 240 260 280 300
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100

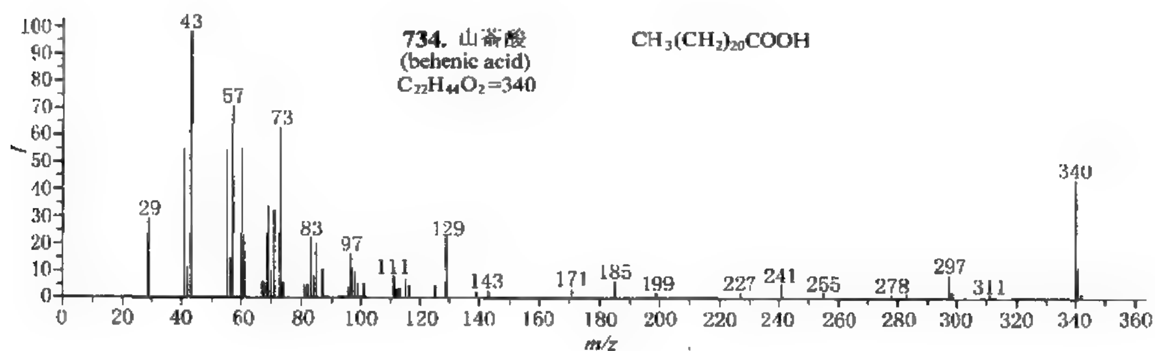



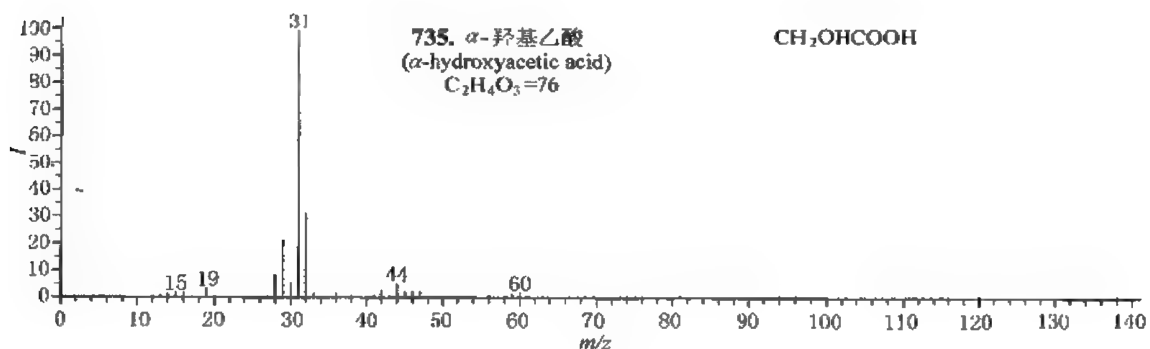
731. 十九酸
(nonadecanoic acid)
$C_{19}H_{38}O_2$=298
$CH_3(CH_2)_{17}COOH$
I
m/z
43
57
73
29
298
83
97
129
115
255
143
157
171
185
199
213
241
269
0 20 40 60 80 100 120 140 160 180 200 220 240 260 280 300
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100

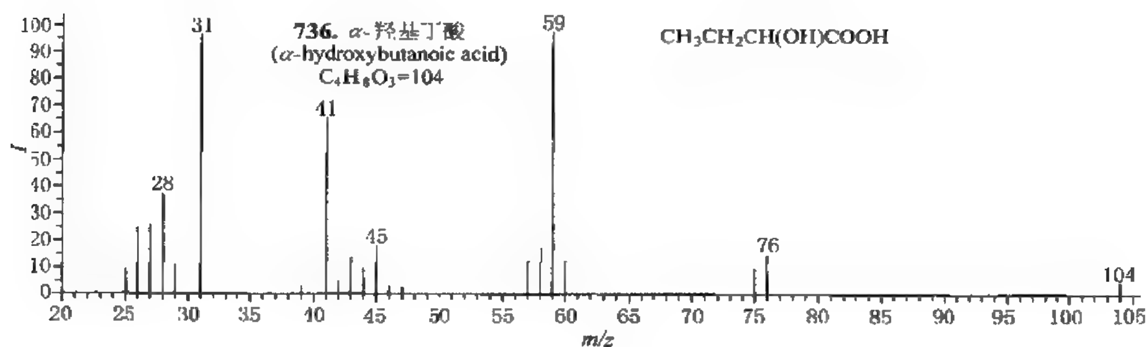



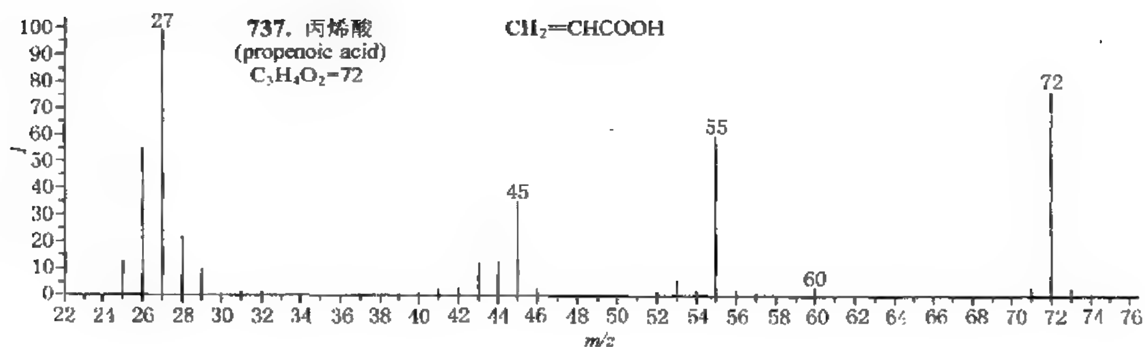
732. 花生酸
(arachidic acid)
$C_{20}H_{40}O_2$=312
$CH_3(CH_2)_{18}COOH$
I
m/z
43
57
73
29
312
83
97
129
111
143
157
171
185
199
213
227
241
255
269
283
298
0 20 40 60 80 100 120 140 160 180 200 220 240 260 280 300 320
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100

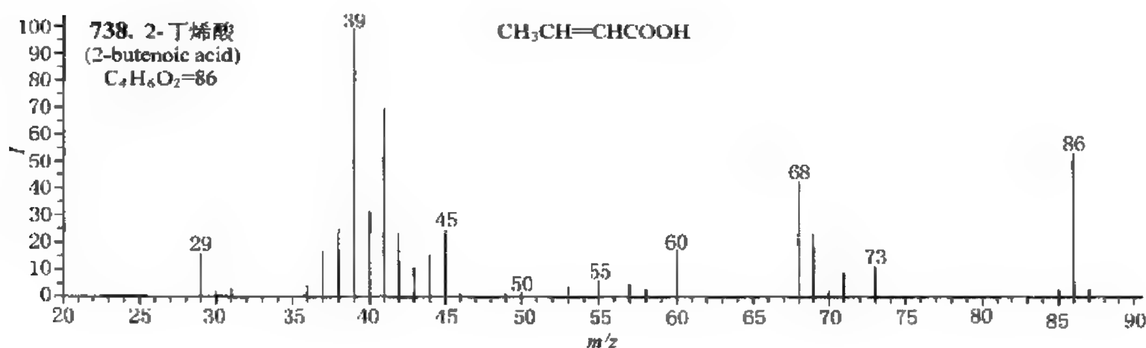

733.
(heneicosanoic acid)
$C_{21}H_{42}O_2$=326
$CH_3(CH_2)_{19}COOH$
43
57
73
29
83
97
111
129
143
171
185
213
227
241
269
283
297
312
326
I
m/z

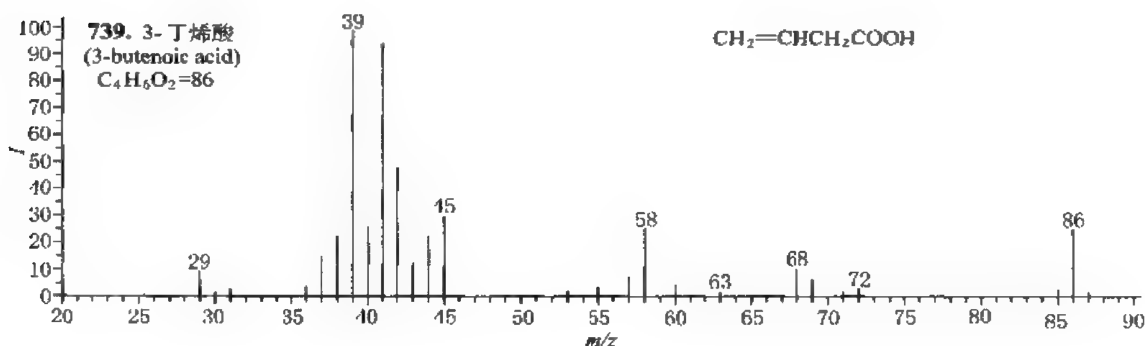

734. 山嵛酸
(behenic acid)
$C_{22}H_{44}O_2$=340
$CH_3(CH_2)_{20}COOH$
43
57
73
29
83
97
111
129
143
171
185
199
227
241
255
278
297
311
340
I
m/z


735. α-羟基乙酸
(α-hydroxyacetic acid)
$C_2H_4O_3$=76
$CH_2OHCOOH$
31
15
19
44
60
I
m/z


736. α-羟基丁酸
(α-hydroxybutanoic acid)
$C_4H_8O_3$=104
$CH_3CH_2CH(OH)COOH$
31
59
41
28
45
76
104
I
m/z



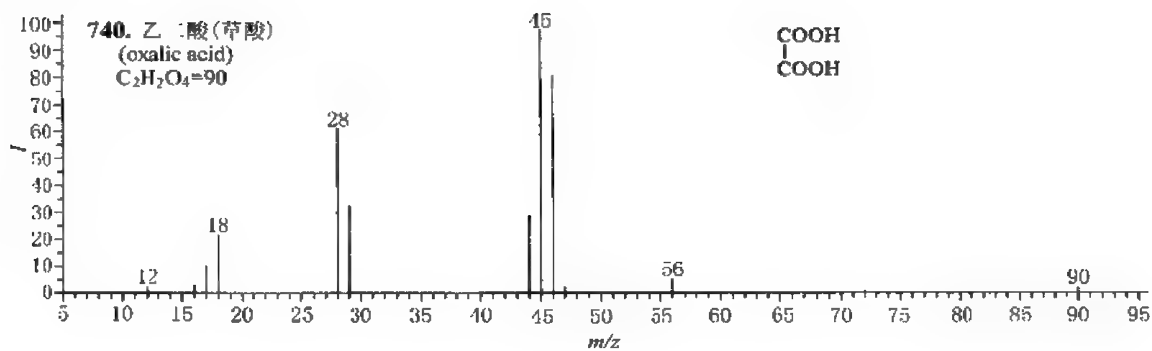



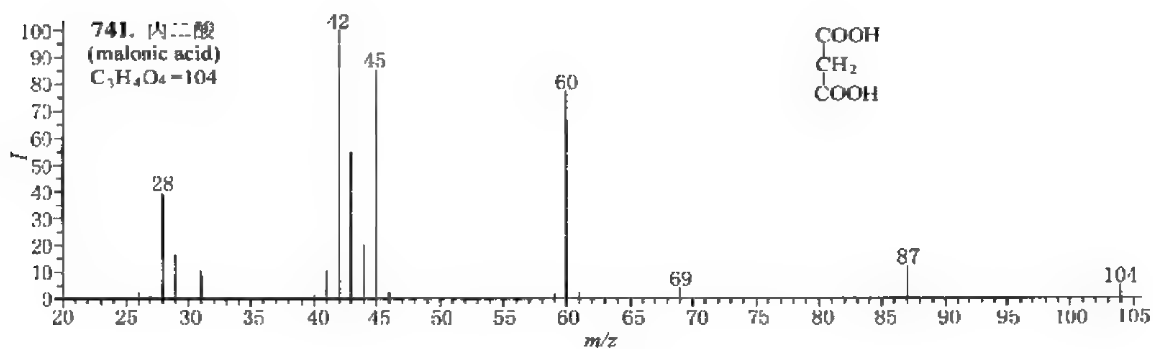

## 二、直链脂肪二元酸类

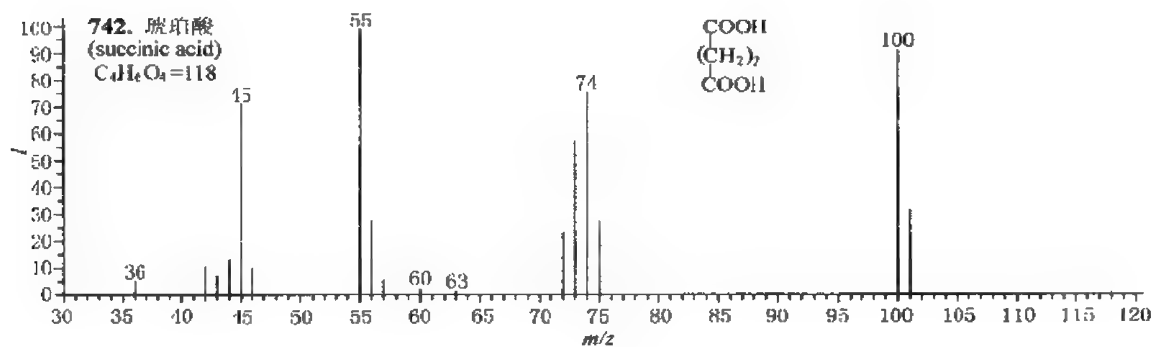
（1）乙二酸（740）、丙二酸（741）、琥珀酸（742），胶酸（743）、肥酸（744）和蒲桃酸（745）都有 M－OH，M－$H_2O$，M－$CO_2$，M－COOH 和 M－HCOOH 以及羧基离子。丙二酸（741）的离子 $m/z$ 42 是M－$CO_2$－$H_2O$生成的乙烯酮离子，琥珀酸（742）的离子$m/z$ 55是M－$H_2O$－COOH的产物。自胶酸(743)起以上各酸都有M－$CH_2COOH$ 离子和麦氏重排离子。

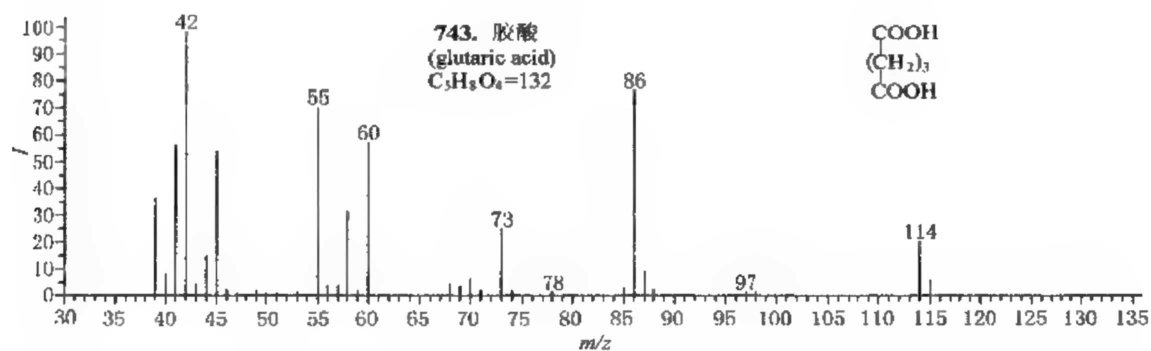
（2）壬二酸以上各酸（746～749）的麦氏重排离子（$m/z$ 60）仍存在，$^+CH_2CH_2COOH$ 离子也存在，其他离子尚难解释。

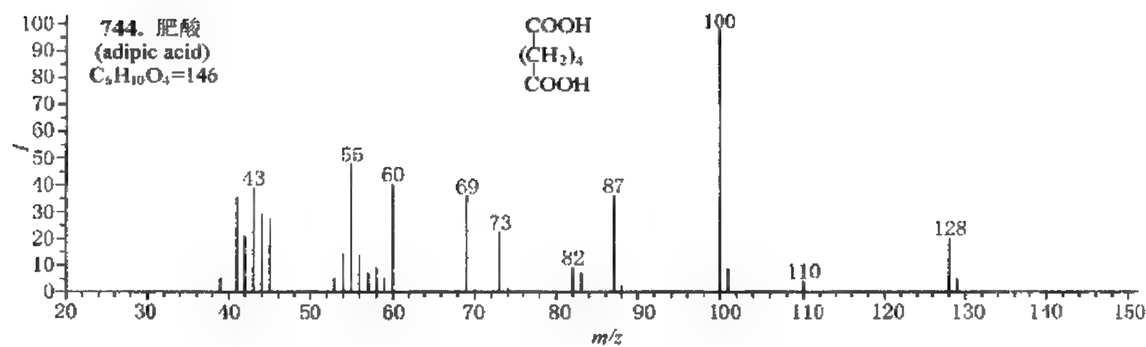
（3）己二烯-2,4-二酸（750）的强峰 $m/z$ 97 是 M－COOH 离子。


740. 乙二酸(草酸)
(oxalic acid)
$C_2H_2O_4$=90
COOH
COOH
I
m/z

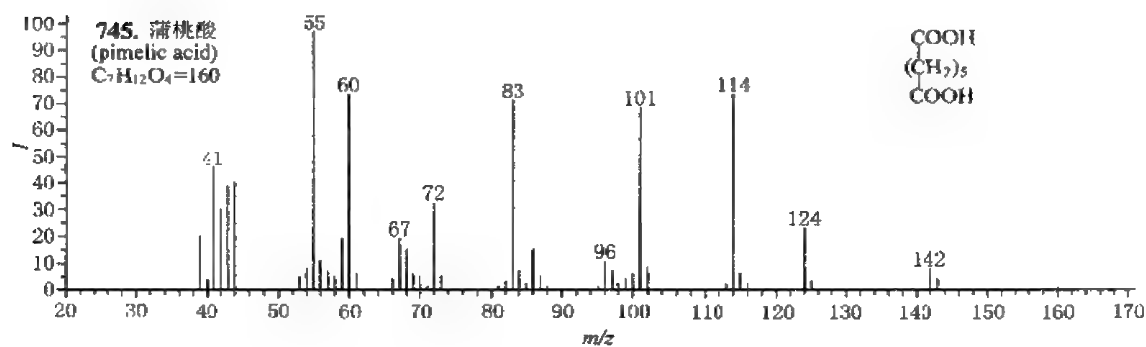

741. 丙二酸
(malonic acid)
$C_3H_4O_4$=104
COOH
$CH_2$
COOH
I
m/z


742. 琥珀酸
(succinic acid)
$C_4H_6O_4$=118
COOH
$(CH_2)_2$
COOH
I
m/z

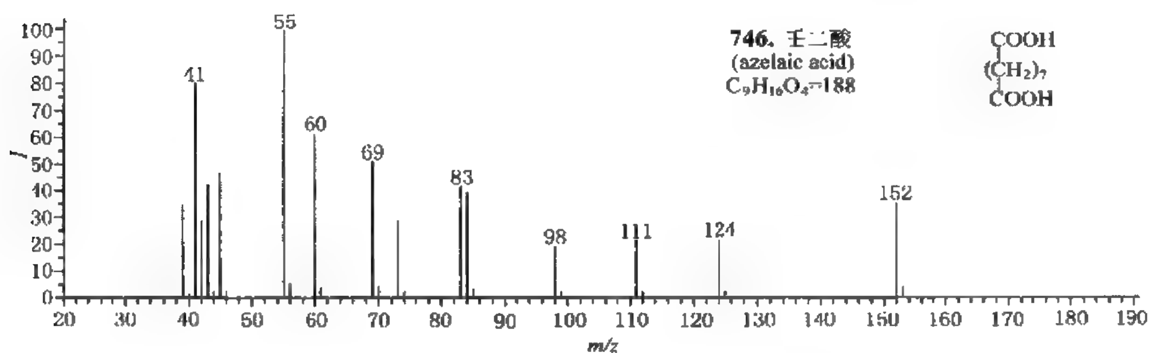

743. 胶酸
(glutaric acid)
$C_5H_8O_4$=132
COOH
$(CH_2)_3$
COOH
I
m/z



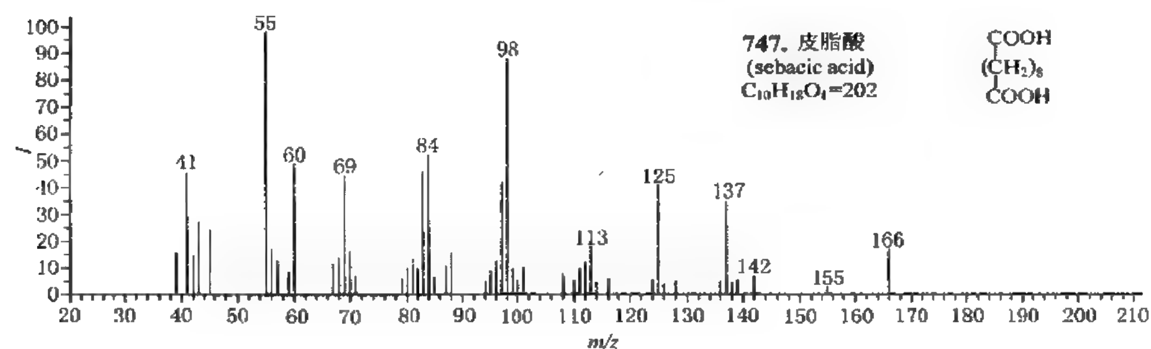
744. 肥酸
(adipic acid)
$C_6H_{10}O_4$=146
COOH
$(CH_2)_4$
COOH
I
m/z

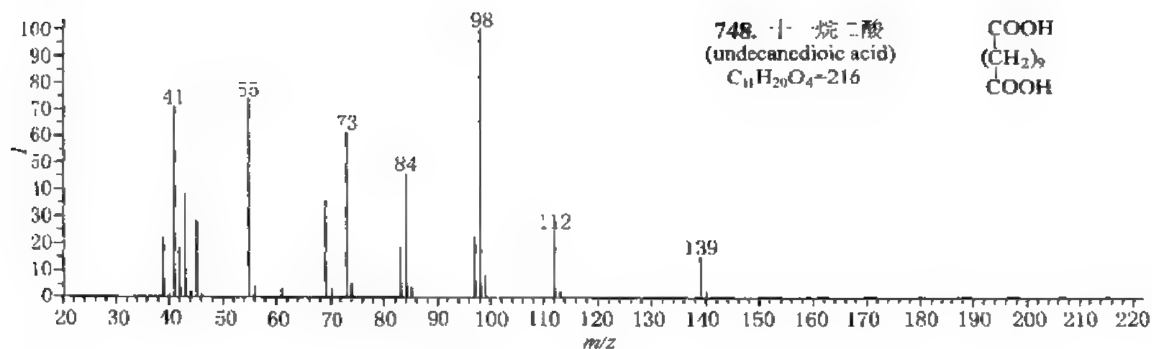
745. 蒲桃酸
(pimelic acid)
$C_7H_{12}O_4$=160
COOH
$(CH_2)_5$
COOH
I
m/z

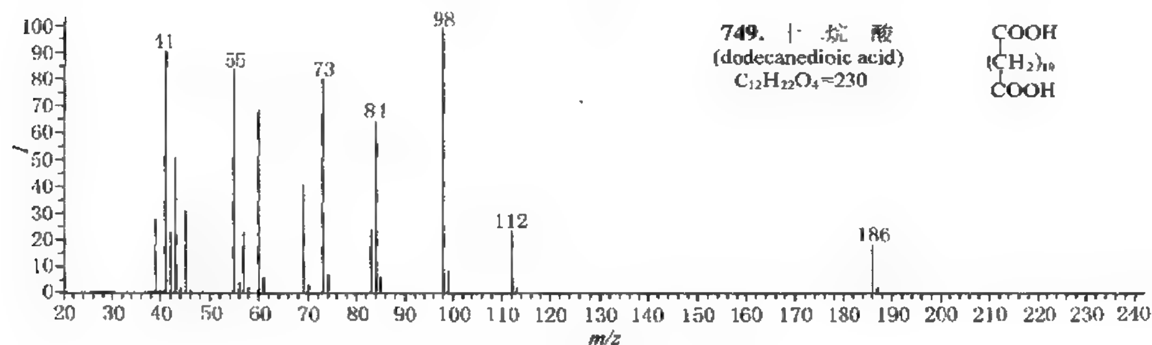



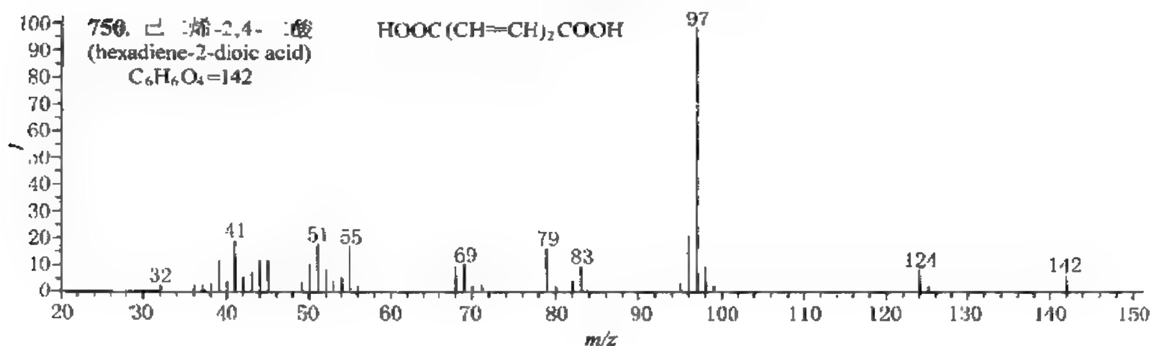
746. 壬二酸
(azelaic acid)
$C_9H_{16}O_4$=188
COOH
$(CH_2)_7$
COOH
I
m/z

747. 皮脂酸
(sebacic acid)
$C_{10}H_{18}O_4$=202
COOH
$(CH_2)_8$
COOH
I
m/z

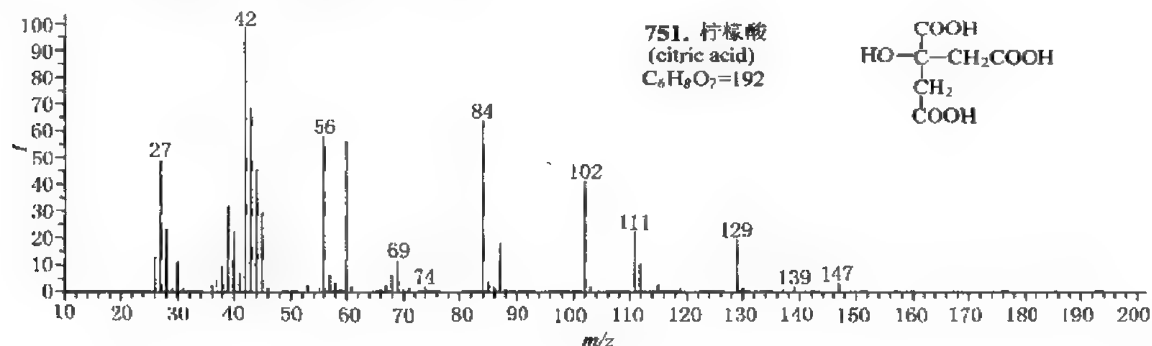



## 三、直链脂肪三元酸类

柠檬酸（751）的主要裂解是 M－COOH，M－COOH－$H_2O$，M－COOH－2$H_2O$，M－COOH－COOH 和 M－2COOH－$H_2O$。

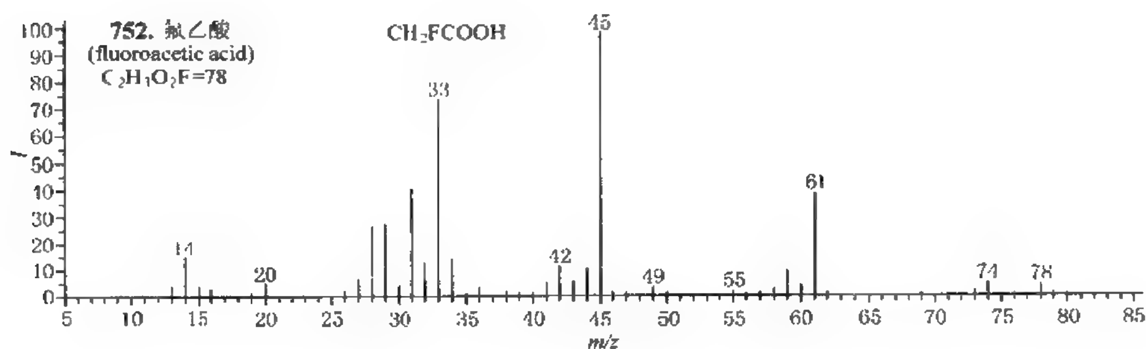


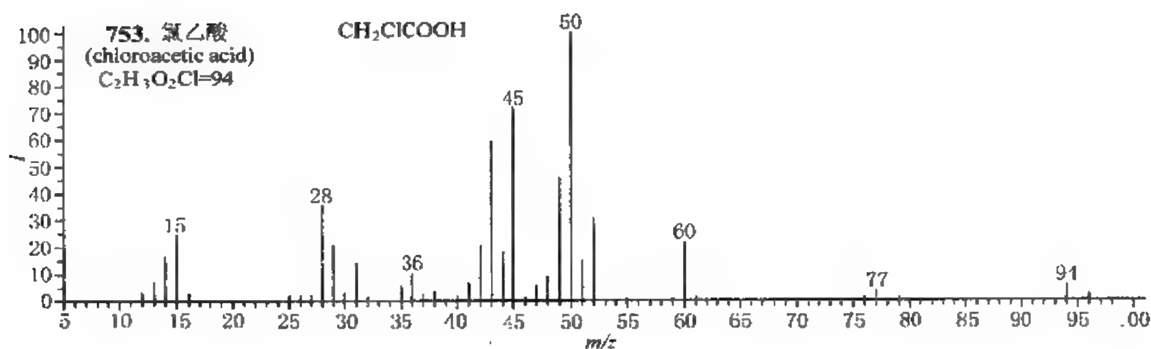
## 四、卤代直链脂肪酸类

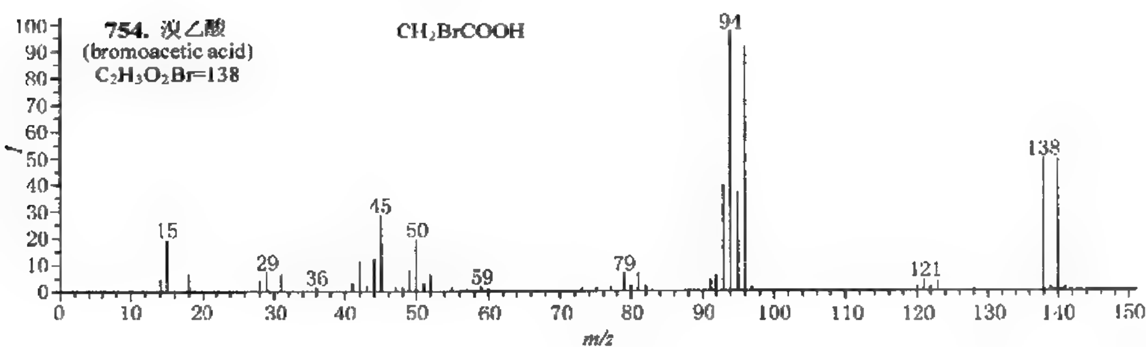
（1）一卤乙酸（752～754）的裂解有M－OH，$M-CH_2X$，$M-CO_2$ 和 M－COOH。

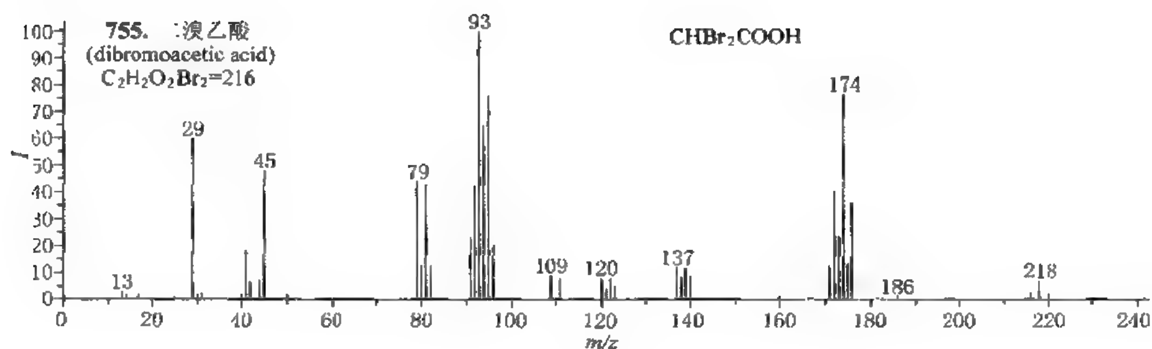
（2）二溴乙酸（755）的裂解是 $M-CO_2$，M－COOH 和 M－COOH－Br。

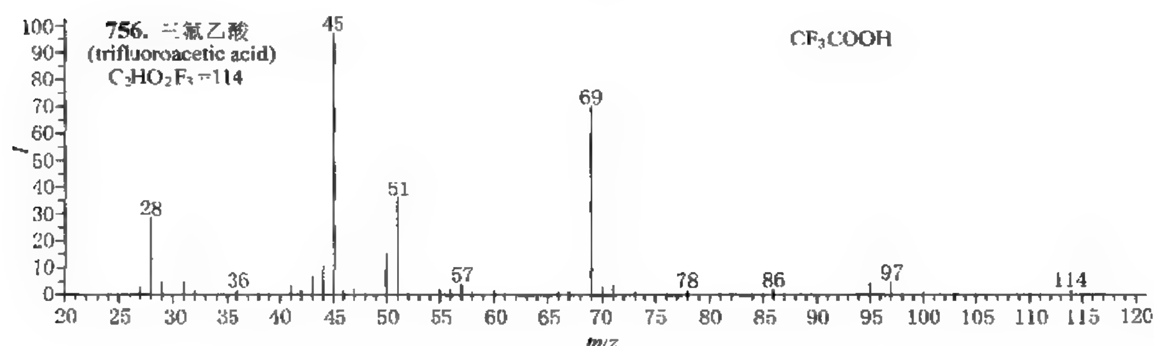
（3）三卤乙酸（756，757）的裂解有M－X，M－OH，M－COOH，$M-CO_2-X$，并有羧基离子 $m/z$ 45。

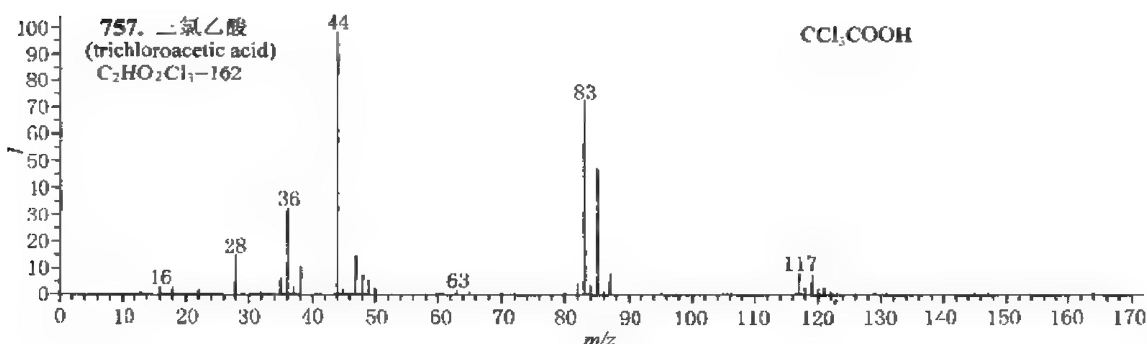





## 五、芳香酸类

(1) 苯甲酸(758)的裂解途径是 M—OH—CO—$C_2H_2$。

(2) 甲基取代的苯甲酸类(759～762),邻位取代者裂解途径有两条,即 M—OH—CO—$C_2H_2$—$C_2H_2$ 和 M—$H_2O$—CO—$C_2H_2$。间位和对位取代者的裂解途径类似于苯甲酸的,即 M—OH—CO—$C_2H_2$—$C_2H_2$。

(3) 羟基苯甲酸类(763～765)中的邻位取代者,裂解途径也有两条,即 M—OH—CO—CO—$C_2H_2$ 和 M—$H_2O$—CO—CO—$C_2H_2$,间位和对位取代者只有一条裂解途径,即 M—OH—CO—CO—$C_2H_2$。

(4) 五倍子酸(766)有两条裂解途径,即 M—OH—CO—CO—CO 和 M—OH—$H_2O$—CO—CO。

(5) 对甲氧基苯甲酸(767)的两条裂解途径是 M—OH—CO—$CH_2O$ 和 M—OH—$CH_3$—CO—CO。

(6) 三甲氧基苯甲酸(768)的主要裂解途径是 M—$CH_3$—CO—$CH_2O$—$CH_2O$ 和 M—OH—CO—$CH_2O$。

(7) 氨基苯甲酸(769~771)中的邻位取代者,主要裂解是 M—$H_2O$—CNH,次要裂解是 M—OH—CO,间位和对位取代者的裂解是 M—$NH_2$、M—OH—CNH—CO 和 M—OH—CO—$CNH_2$。3,5-二氨基苯甲酸(772)的裂解是 M—OH—CO—CNH 和 M—$CNH_2$—CO。

(8) 对乙酰氧基苯甲酸(775)的裂解是 M—$CH_2CO$—OH—CO。

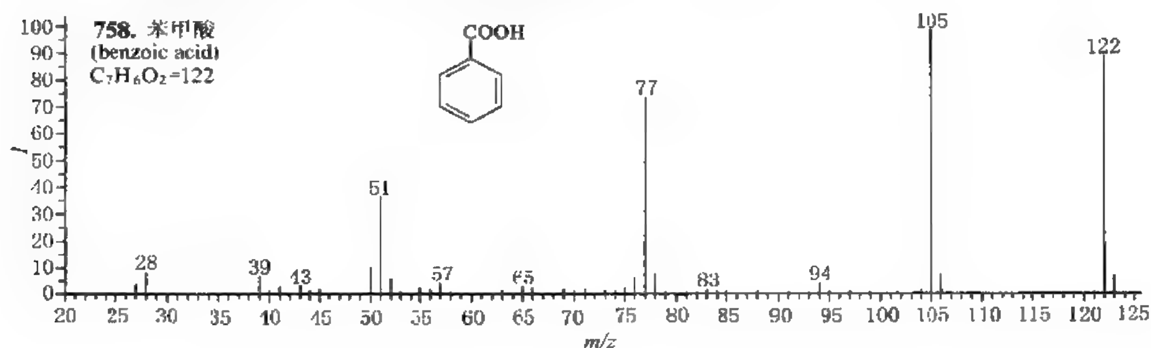
(9) 胡椒基酸(776)的裂解途径是 M—OH—CO—$CH_2O$—$C_2H_2$ 和 M—OH—$CH_2O$—CO—CO。

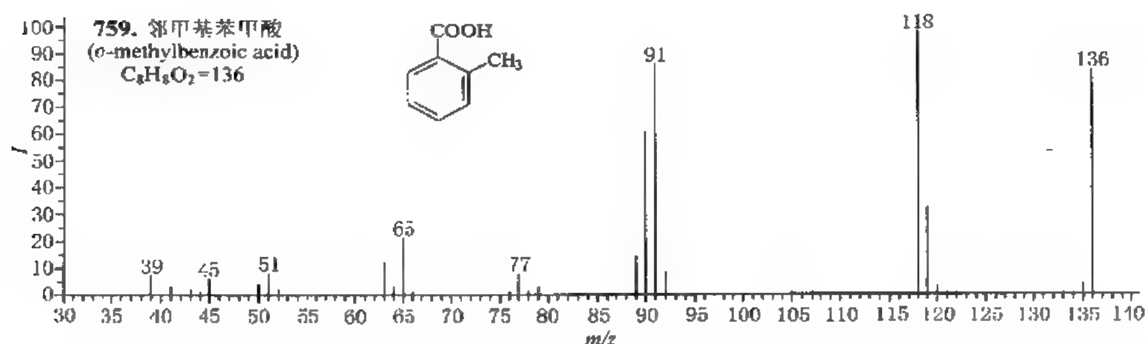
(10) 肉桂酸(777)的裂解途径是 M—OH—CO 和 M—$H_2O$—CO。离子 M—H 很强,失去的氢来自苯环的邻位。其他离子有苯基离子和再失乙炔的离子。邻羟基肉桂酸(778)的裂解途径是 M—OH—CO—CO—$C_2H_2$—$C_2H_2$ 和 M—$H_2O$—CO—CO,后一条途径是主要的。香豆酸(779)的主要裂解途径是 M—OH—CO—CO—$C_2H_2$—$C_2H_2$。*O*—甲基香豆酸(780)的主要裂解途径是 M—OH—CO—$CH_3$—CO,3-甲氧基香豆酸(781)的裂解是 M—OH—CO。

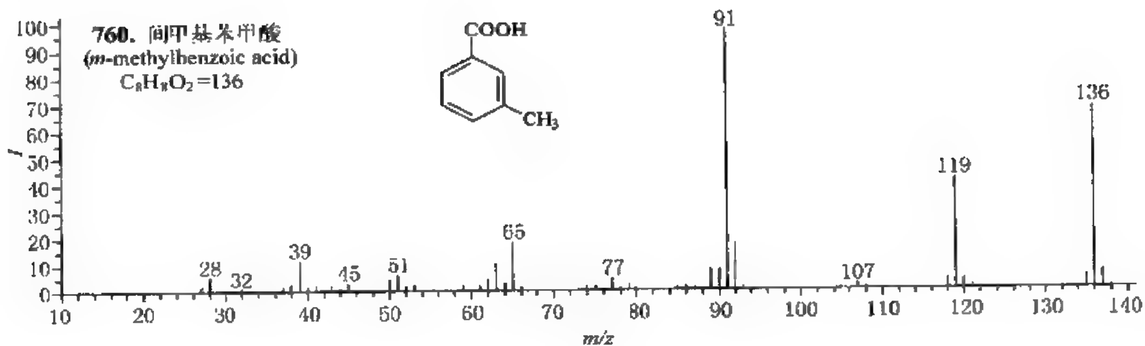
(11) 邻亚硝基苯甲酸(782)的主要裂解途径是 M—NO—CO—CO,在此过程中羟基要转移到邻位上,羟基的转移较为少见。

(12) 邻苯二甲酸(783)的裂解途径是 M—$H_2O$—CO—CO—$C_2H_2$,间位和对位者(784,785)的裂解途径是 M—OH—CO—CO—CO 和 M—$CO_2$—OH—CO—$C_2H_2$。苯三羧酸类(786,787)的基本裂解是有邻二羧酸者能失水,无邻位取代者裂解自 M—OH 开始。

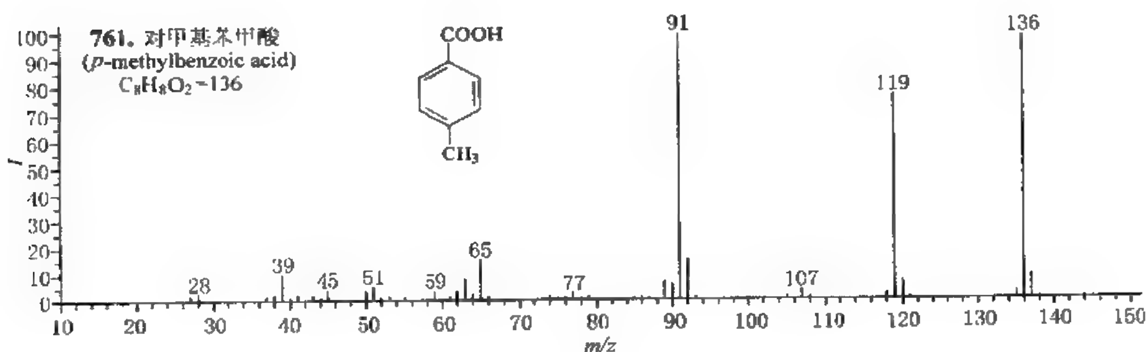
(13) 萘甲酸类(788,789)的主要裂解是 M—OH—CO—$C_2H_2$。



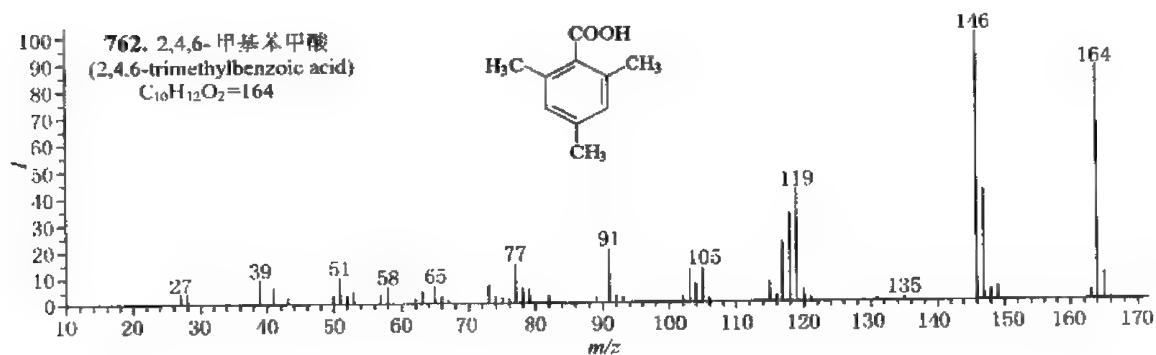





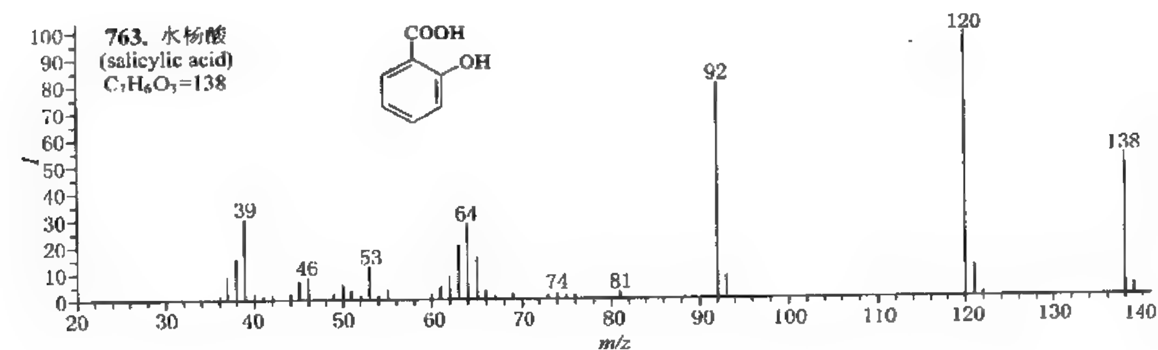
760. 间甲基苯甲酸
(m-methylbenzoic acid)
$C_8H_8O_2$=136
COOH
$CH_3$
91
136
119
65
39
28
32
45
51
77
107
m/z
I

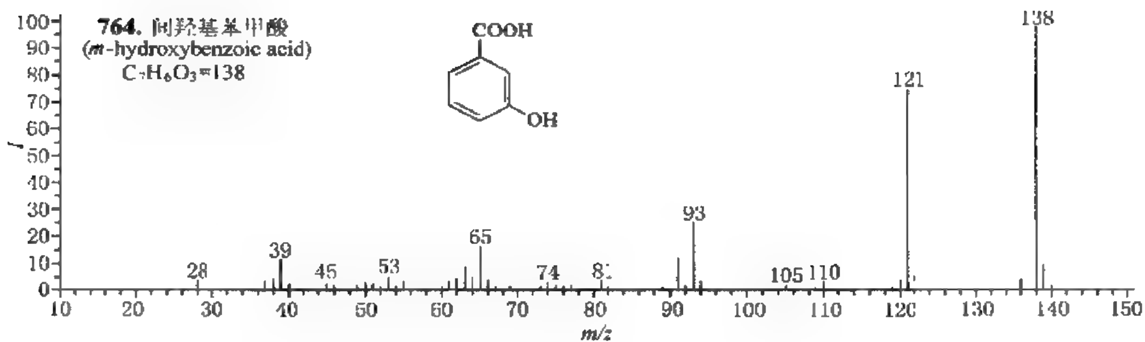
761. 对甲基苯甲酸
(p-methylbenzoic acid)
$C_8H_8O_2$=136
COOH
$CH_3$
91
136
119
65
39
28
45
51
59
77
107
m/z
I

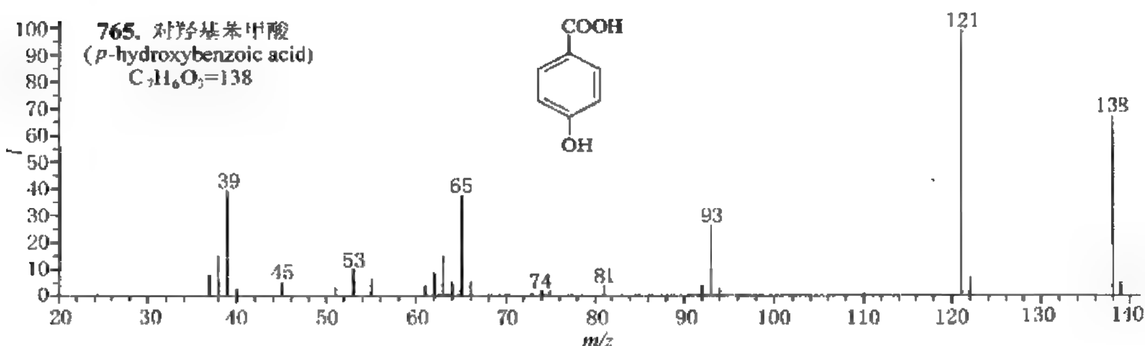



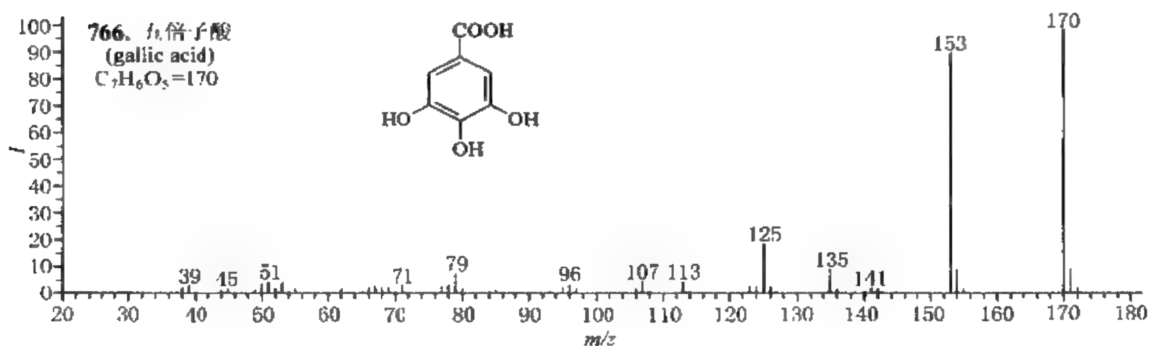
762. 2,4,6-甲基苯甲酸
(2,4,6-trimethylbenzoic acid)
$C_{10}H_{12}O_2$=164
COOH
$H_3C$
$CH_3$
$CH_3$
146
164
119
91
105
77
27
39
51
58
65
135
m/z
I

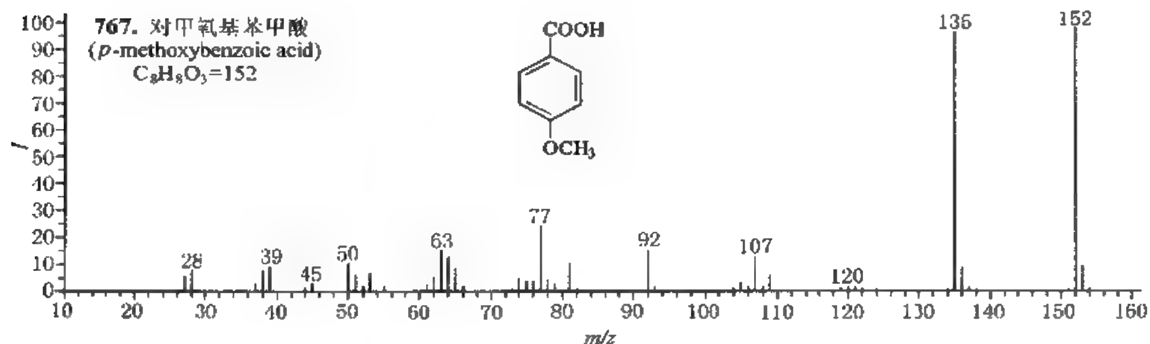



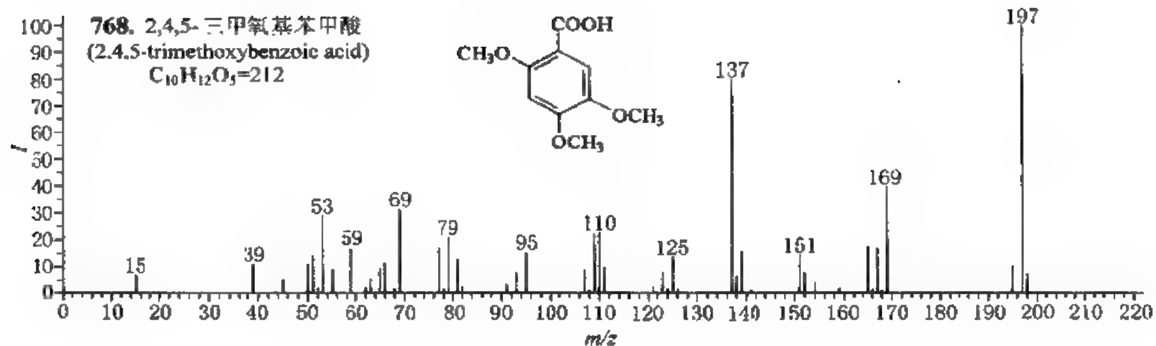
763. 水杨酸
(salicylic acid)
$C_7H_6O_3$=138
COOH
OH
120
92
138
39
64
46
53
74
81
m/z
I

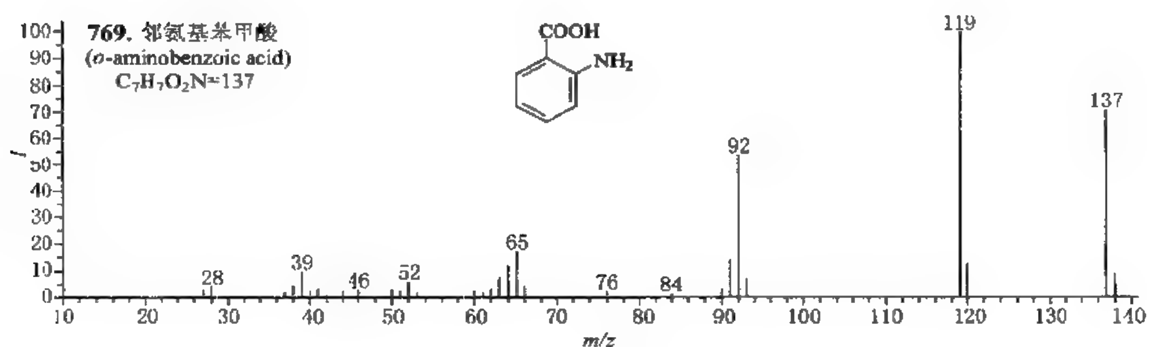

764. 间羟基苯甲酸
(m-hydroxybenzoic acid)
$C_7H_6O_3$=138
COOH
OH
I
m/z
138
121
93
65
39
28
45
53
74
81
105
110

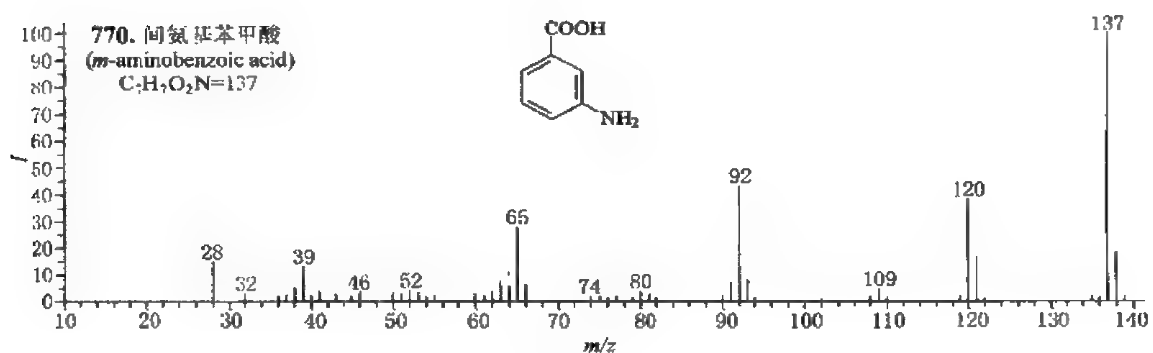

765. 对羟基苯甲酸
(p-hydroxybenzoic acid)
$C_7H_6O_3$=138
COOH
OH
I
m/z
121
138
39
65
93
45
53
74
81

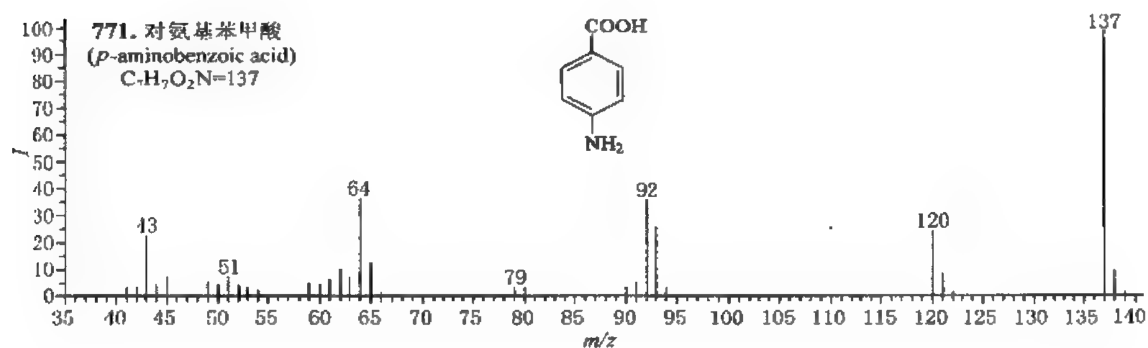

766. 没食子酸
(gallic acid)
$C_7H_6O_5$=170
COOH
HO
OH
OH
I
m/z
170
153
125
135
39
45
51
71
79
96
107
113
141

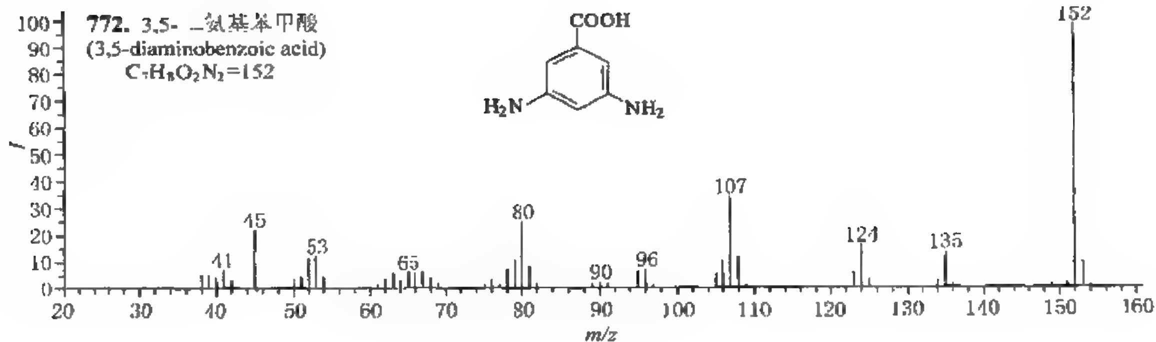

767. 对甲氧基苯甲酸
(p-methoxybenzoic acid)
$C_8H_8O_3$=152
COOH
$OCH_3$
I
m/z
135
152
77
63
92
107
28
39
45
50
120

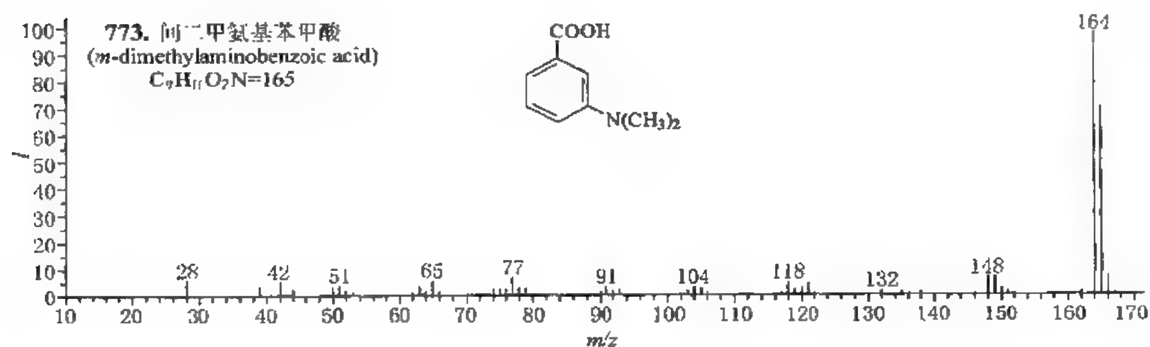

768. 2,4,5-三甲氧基苯甲酸
(2,4,5-trimethoxybenzoic acid)
$C_{10}H_{12}O_5$=212
COOH
$CH_3O$
$OCH_3$
$OCH_3$
15
39
53
59
69
79
95
110
125
137
151
169
197
I
m/z

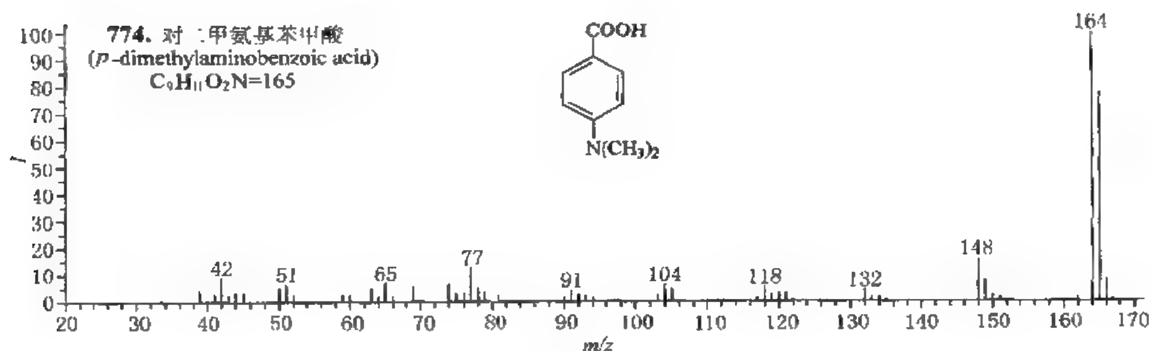

769. 邻氨基苯甲酸
(o-aminobenzoic acid)
$C_7H_7O_2N$=137
COOH
$NH_2$
28
39
46
52
65
76
84
92
119
137
I
m/z

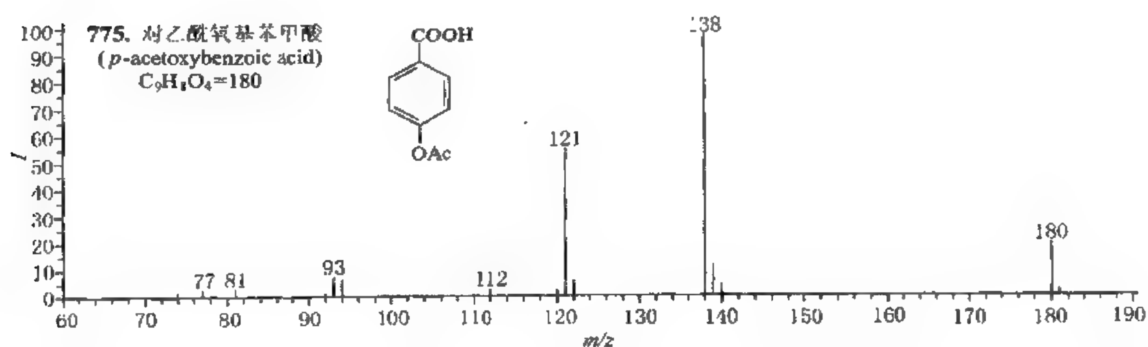

770. 间氨基苯甲酸
(m-aminobenzoic acid)
$C_7H_7O_2N$=137
COOH
$NH_2$
28
32
39
46
52
65
74
80
92
109
120
137
I
m/z

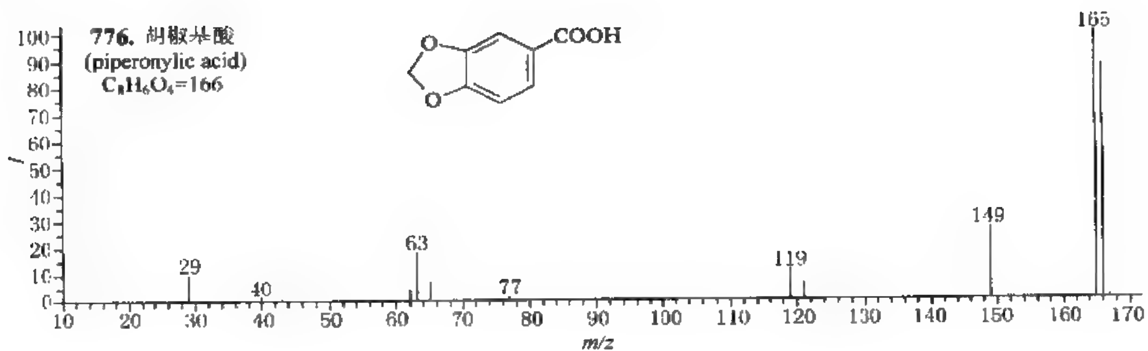

771. 对氨基苯甲酸
(p-aminobenzoic acid)
$C_7H_7O_2N$=137
COOH
$NH_2$
43
51
64
79
92
120
137
I
m/z

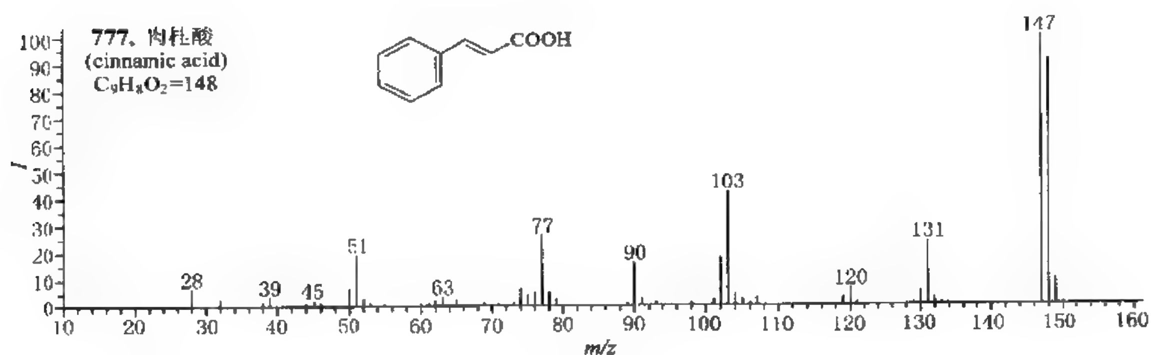

772. 3,5-二氨基苯甲酸
(3,5-diaminobenzoic acid)
$C_7H_8O_2N_2$=152
COOH
$H_2N$
$NH_2$
152
107
80
45
53
124
135
41
65
96
90
m/z
I

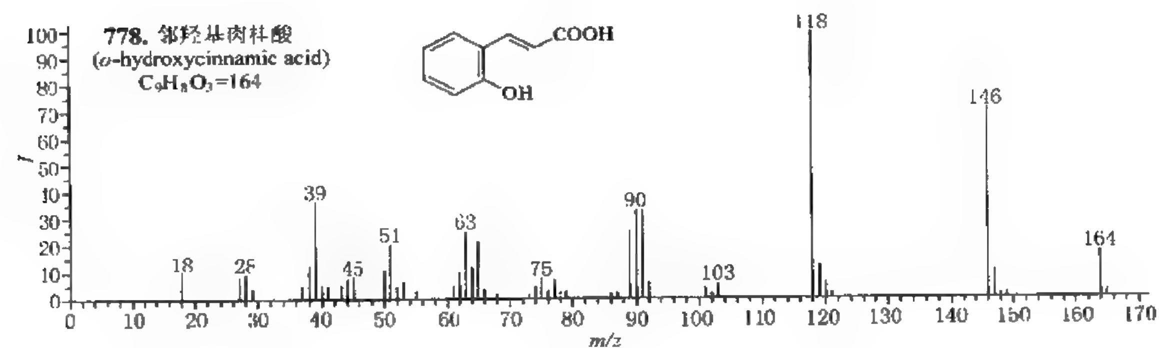

773. 间二甲氨基苯甲酸
(m-dimethylaminobenzoic acid)
$C_9H_{11}O_2N$=165
COOH
$N(CH_3)_2$
164
28
42
51
65
77
91
104
118
132
148
m/z
I

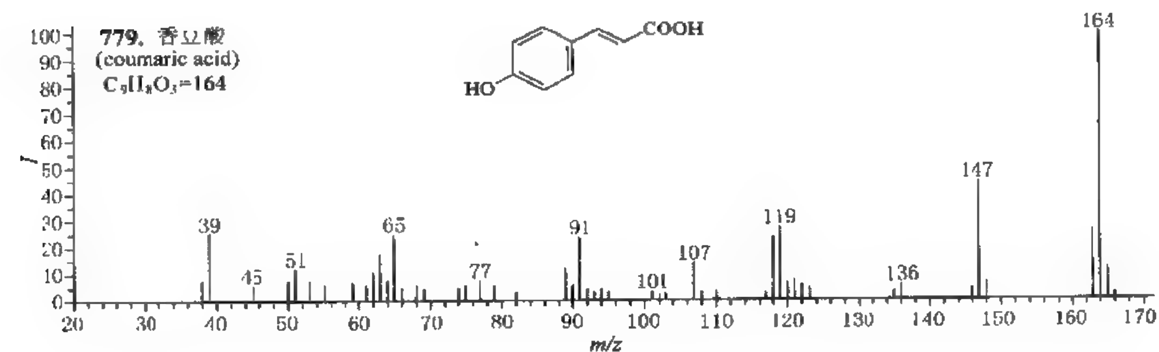

774. 对二甲氨基苯甲酸
(p-dimethylaminobenzoic acid)
$C_9H_{11}O_2N$=165
COOH
$N(CH_3)_2$
164
42
51
65
77
91
104
118
132
148
m/z
I

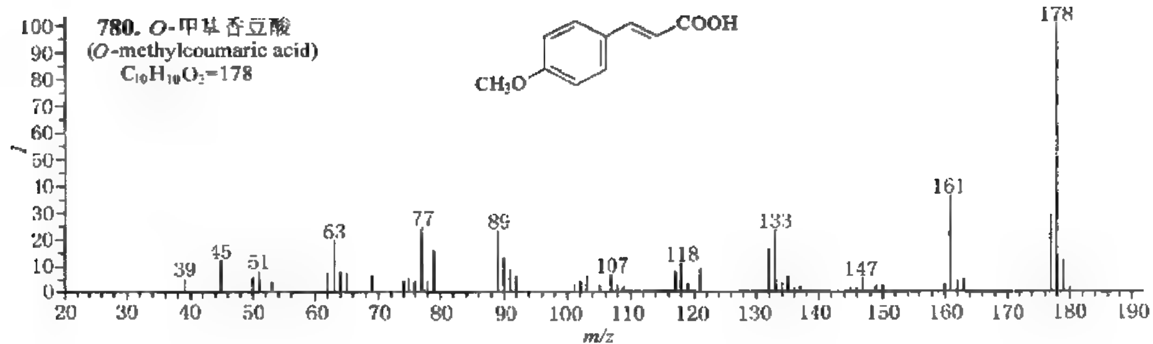

775. 对乙酰氧基苯甲酸
(p-acetoxybenzoic acid)
$C_9H_8O_4$=180
COOH
OAc
138
121
180
77
81
93
112
m/z
I

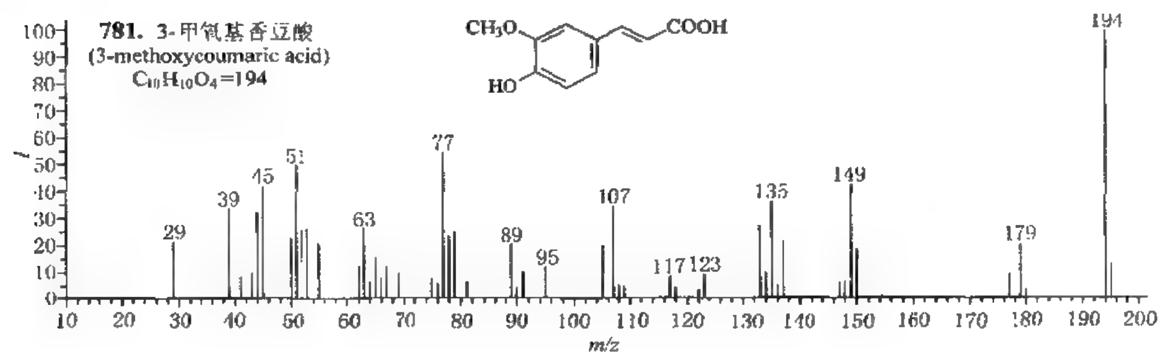

776. 胡椒基酸
(piperonylic acid)
$C_8H_6O_4$=166
COOH
O
O
I
m/z
165
149
119
77
63
40
29

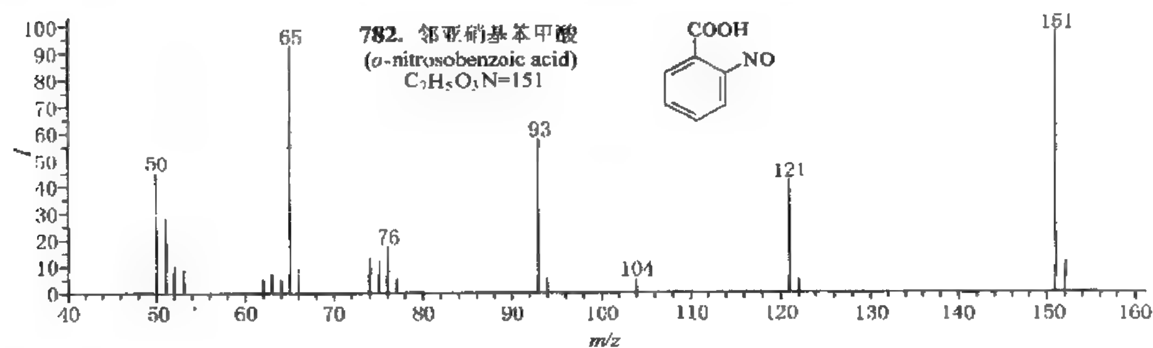

777. 肉桂酸
(cinnamic acid)
$C_9H_8O_2$=148
COOH
I
m/z
147
131
120
103
90
77
63
51
45
39
28

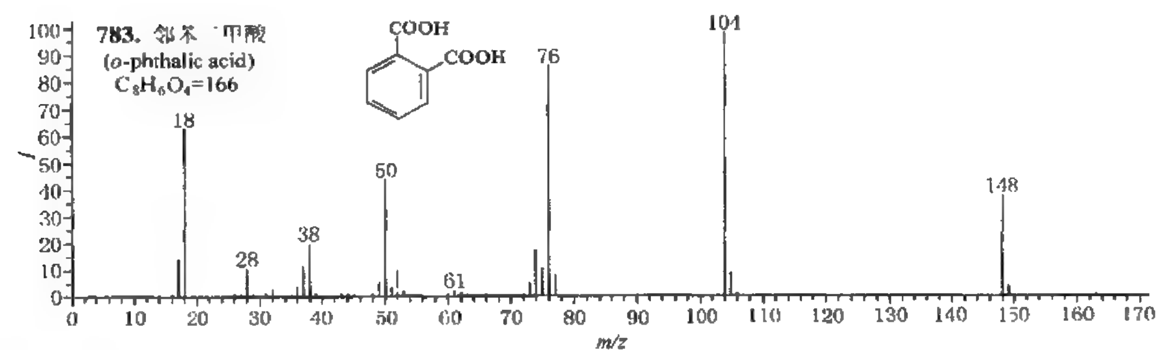

778. 邻羟基肉桂酸
(o-hydroxycinnamic acid)
$C_9H_8O_3$=164
COOH
OH
I
m/z
118
146
164
103
90
75
63
51
45
39
28
18

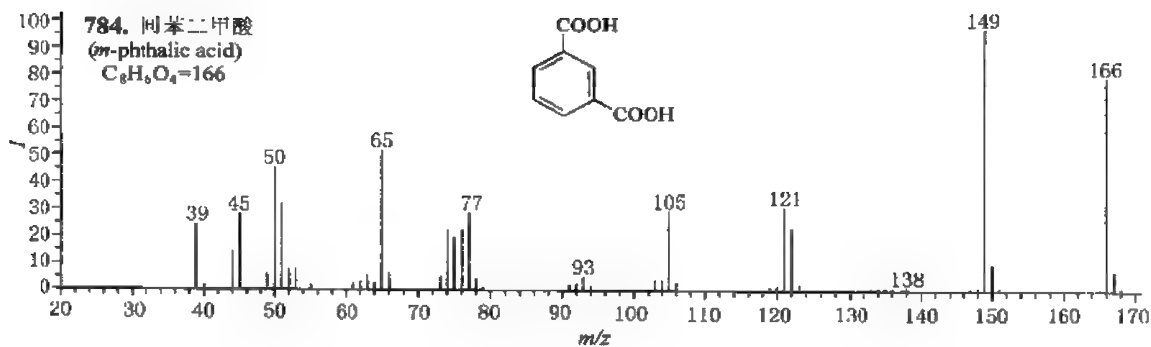

779. 香豆酸
(coumaric acid)
$C_9H_8O_3$=164
COOH
HO
I
m/z
164
147
136
119
107
101
91
77
65
51
45
39

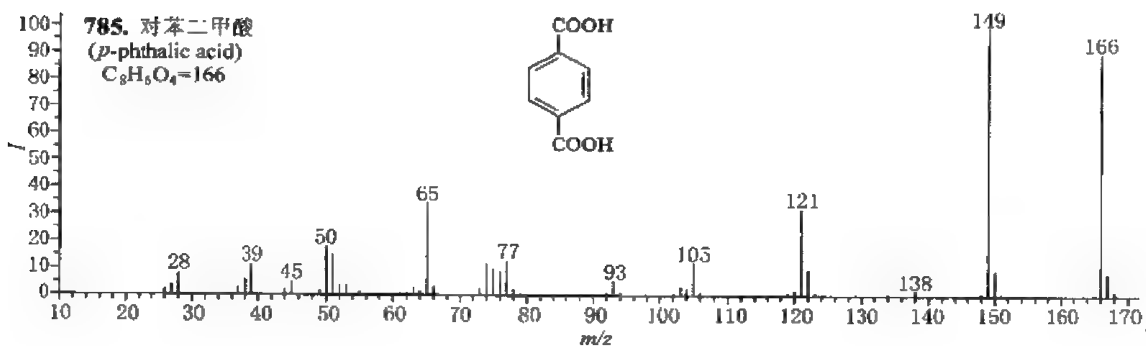

780. O-甲基香豆酸
(O-methylcoumaric acid)
$C_{10}H_{10}O_3$=178
COOH
$CH_3O$
I
m/z
178
161
133
147
118
107
89
77
63
51
45
39

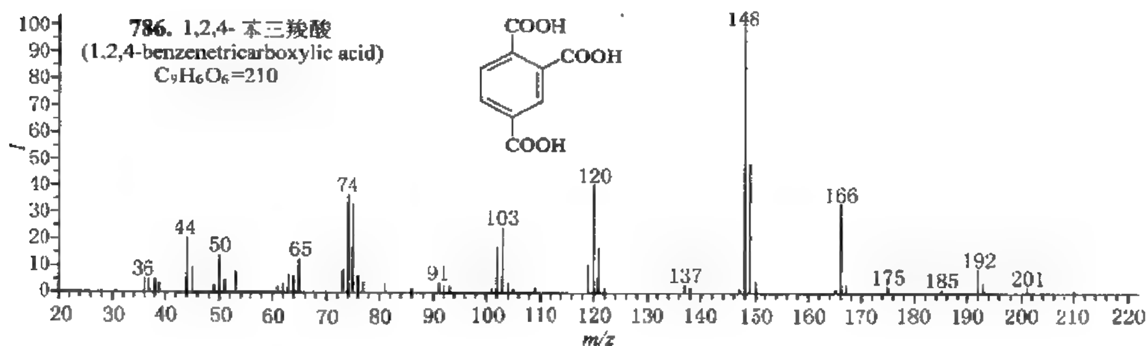

781. 3-甲氧基香豆酸
(3-methoxycoumaric acid)
$C_{10}H_{10}O_4$=194
$CH_3O$
COOH
HO
I
m/z
194
179
149
135
123
117
107
95
89
77
63
51
45
39
29

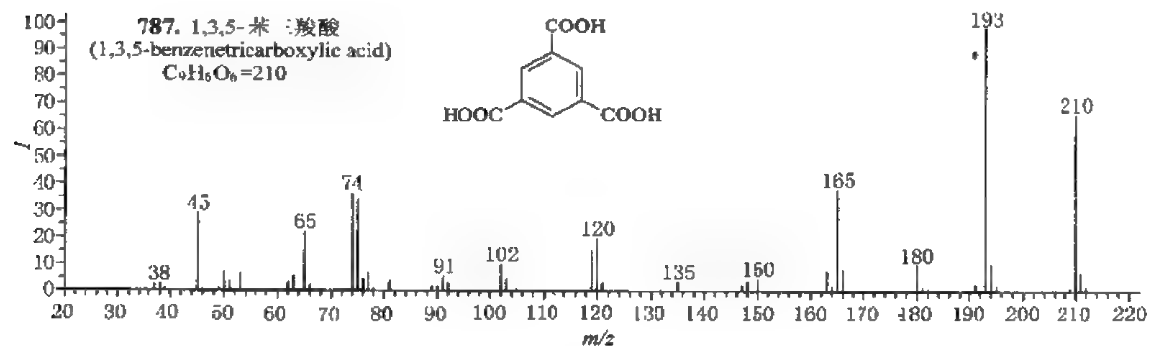

782. 邻亚硝基苯甲酸
(o-nitrosobenzoic acid)
$C_7H_5O_3N$=151
COOH
NO
I
m/z
151
121
104
93
76
65
50

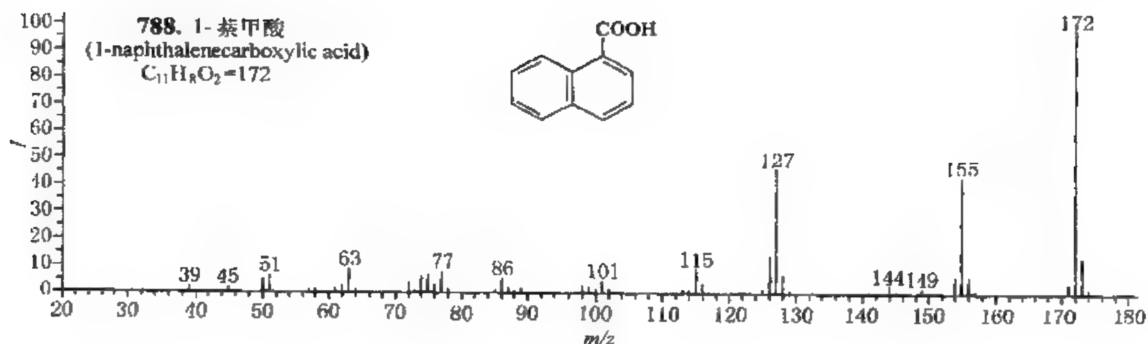

783. 邻苯 甲酸
(o-phthalic acid)
$C_8H_6O_4$=166
COOH
COOH
I
m/z
104
148
76
61
50
38
28
18

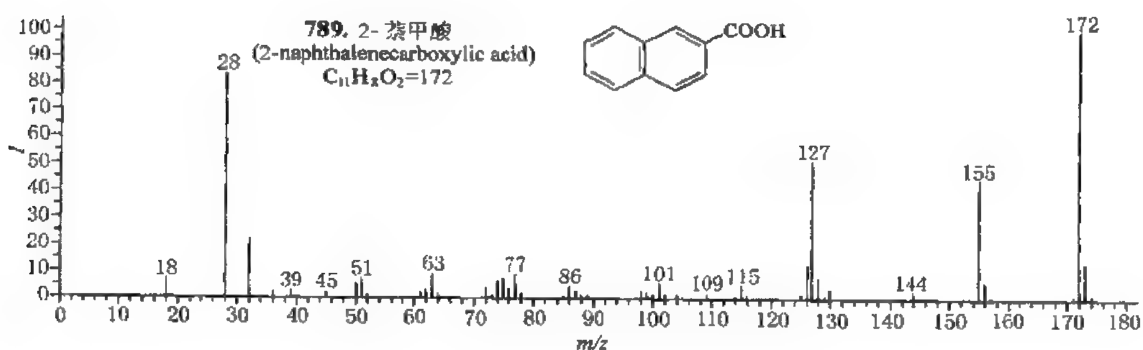

784. 间苯二甲酸
(m-phthalic acid)
$C_8H_6O_4$=166
COOH
COOH
149
166
65
50
45
39
77
105
121
93
138
I
m/z


785. 对苯二甲酸
(p-phthalic acid)
$C_8H_6O_4$=166
COOH
COOH
149
166
65
121
50
39
28
45
77
93
103
138
I
m/z


786. 1,2,4-苯三羧酸
(1,2,4-benzenetricarboxylic acid)
$C_9H_6O_6$=210
COOH
COOH
COOH
148
120
74
166
103
44
50
65
36
91
137
175
185
192
201
I
m/z


787. 1,3,5-苯三羧酸
(1,3,5-benzenetricarboxylic acid)
$C_9H_6O_6$=210
COOH
HOOC
COOH
193
210
74
45
65
165
120
102
91
38
135
150
180
I
m/z

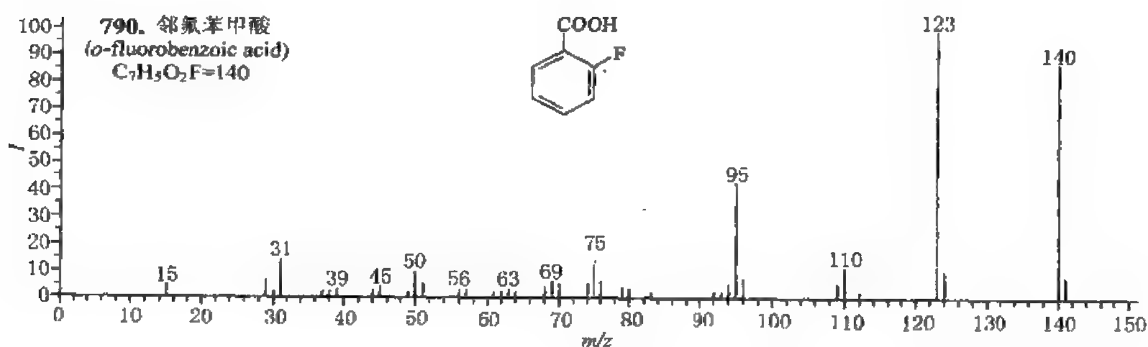


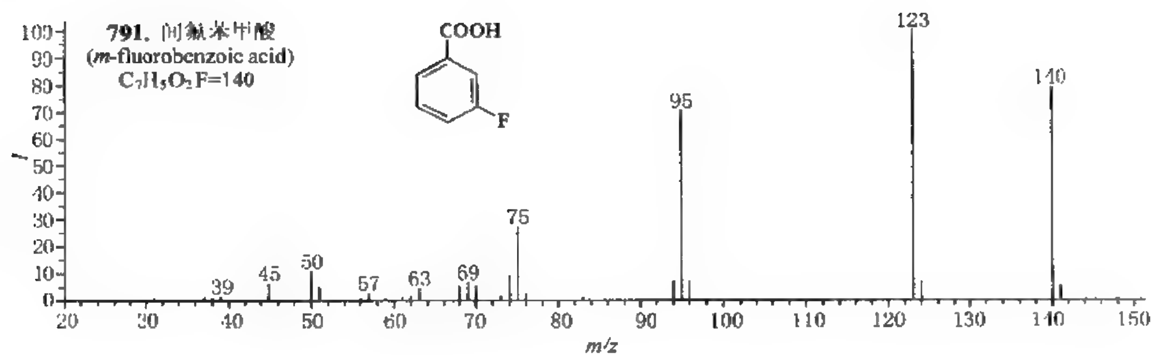



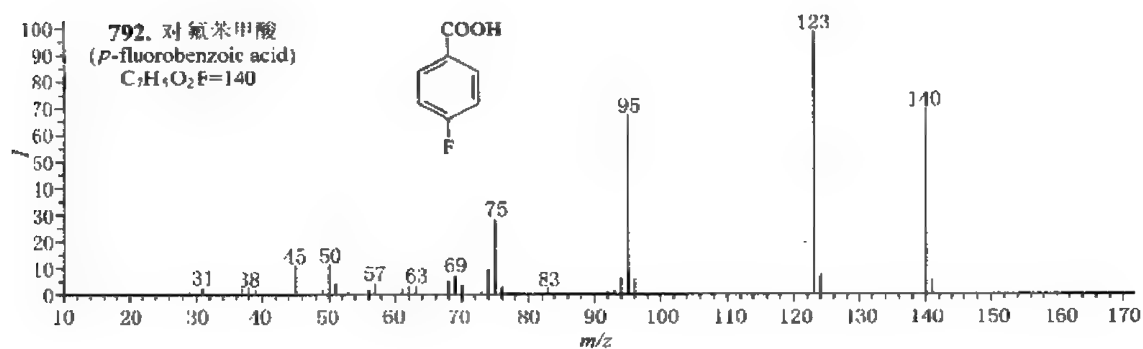

## 六、卤代芳香酸类

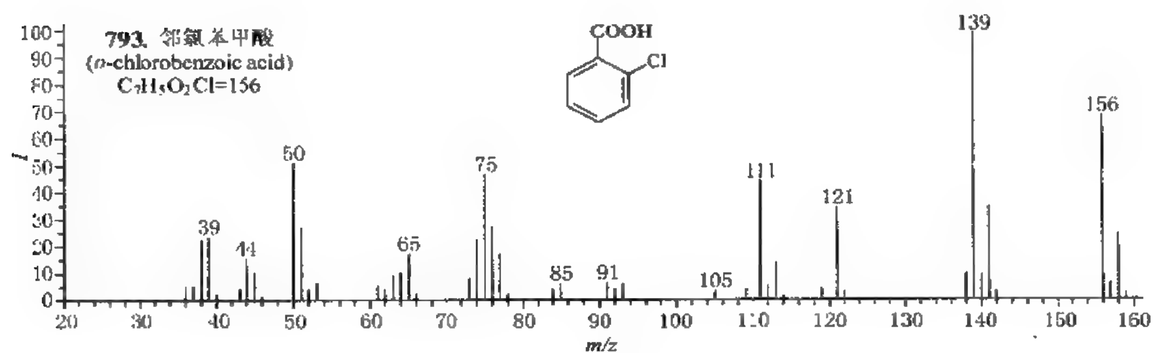
(1) 卤代苯甲酸（790～801）的裂解途径是 M－OH－CO－HX，只有碘代物最后一步裂解是失碘。

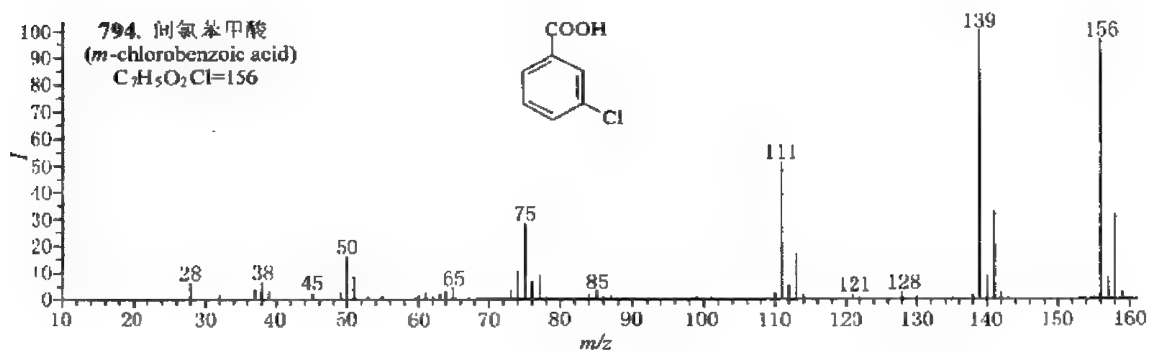
(2) 5-溴水杨酸（802）的裂解途径是 M－$H_2O$－CO，4-氯邻苯二甲酸（803）的裂解途径是 M－$H_2O$－$CO_2$－CO－Cl.

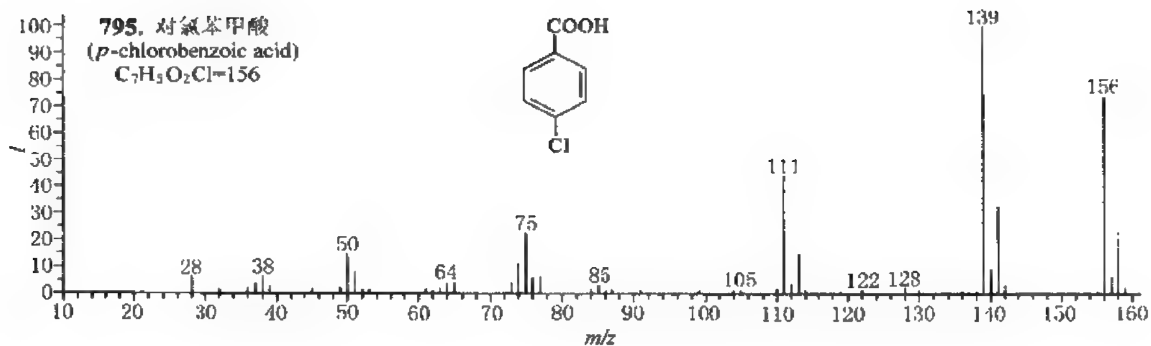


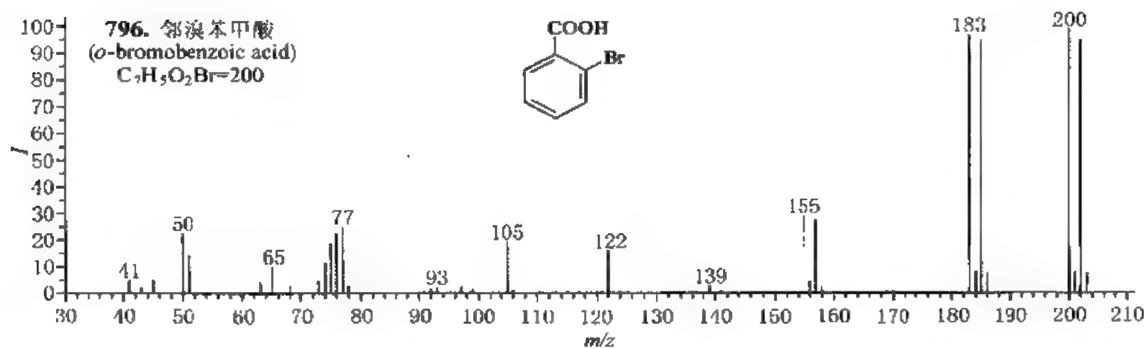

791. 间氟苯甲酸
(m-fluorobenzoic acid)
$C_7H_5O_2F$=140
COOH
F
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
I
39
45
50
57
63
69
75
95
123
140
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140
150
m/z

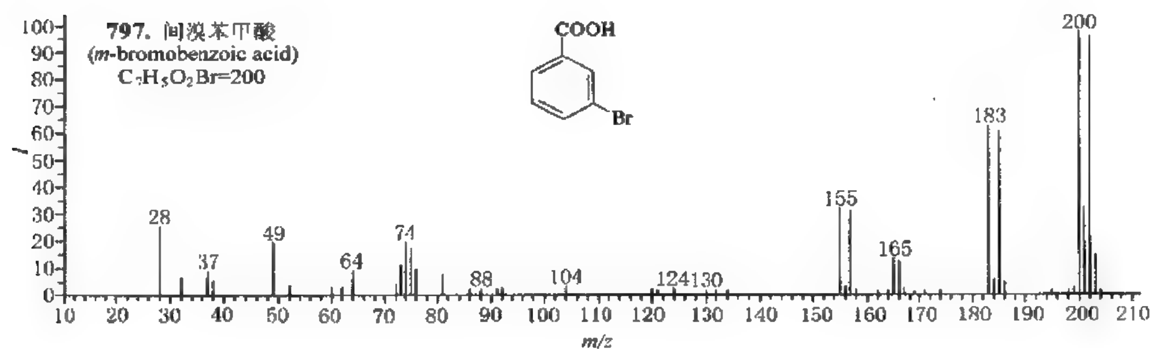

792. 对氟苯甲酸
(p-fluorobenzoic acid)
$C_7H_5O_2F$=140
COOH
F
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
I
31
38
45
50
57
63
69
75
83
95
123
140
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140
150
160
170
m/z

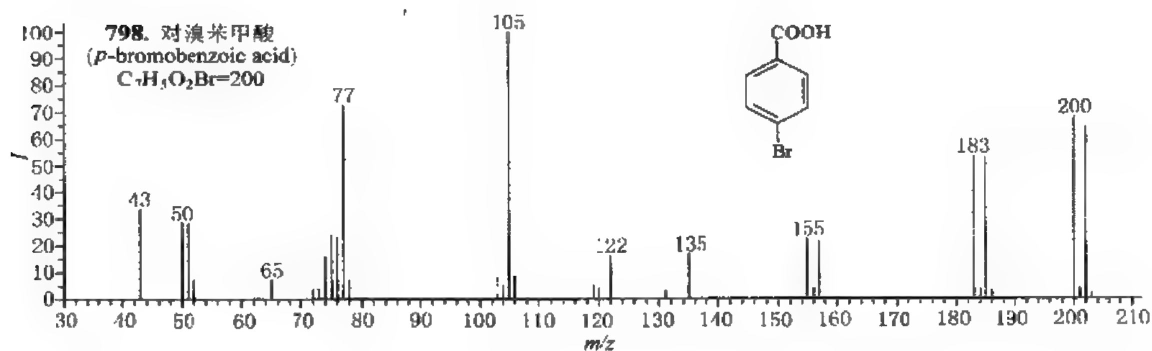

793. 邻氯苯甲酸
(o-chlorobenzoic acid)
$C_7H_5O_2Cl$=156
COOH
Cl
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
I
39
44
50
65
75
85
91
105
111
121
139
156
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140
150
160
m/z

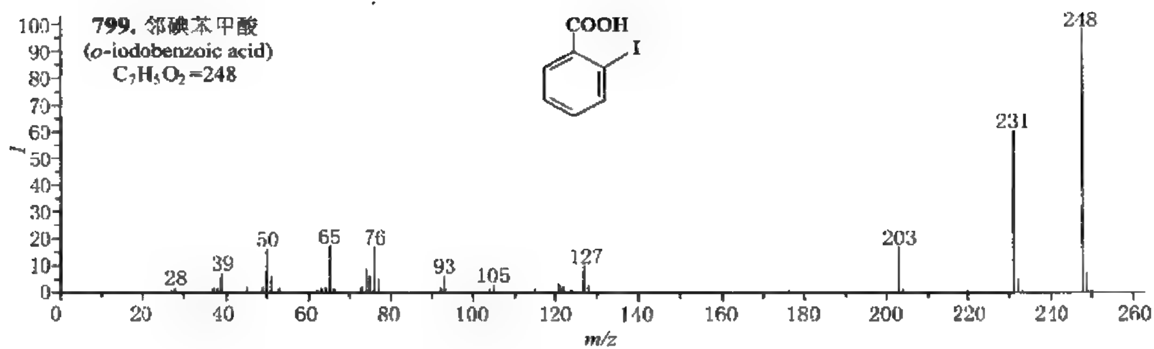

794. 间氯苯甲酸
(m-chlorobenzoic acid)
$C_7H_5O_2Cl$=156
COOH
Cl
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
I
28
38
45
50
65
75
85
111
121
128
139
156
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140
150
160
m/z


795. 对氯苯甲酸
(p-chlorobenzoic acid)
C7H5O2Cl=156
COOH
Cl
I
m/z

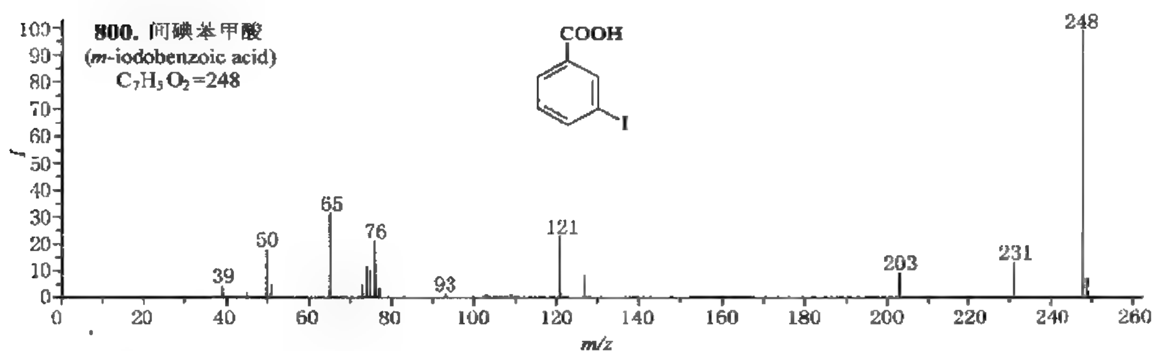

796. 邻溴苯甲酸
(o-bromobenzoic acid)
C7H5O2Br=200
COOH
Br
I
m/z


797. 间溴苯甲酸
(m-bromobenzoic acid)
C7H5O2Br=200
COOH
Br
I
m/z

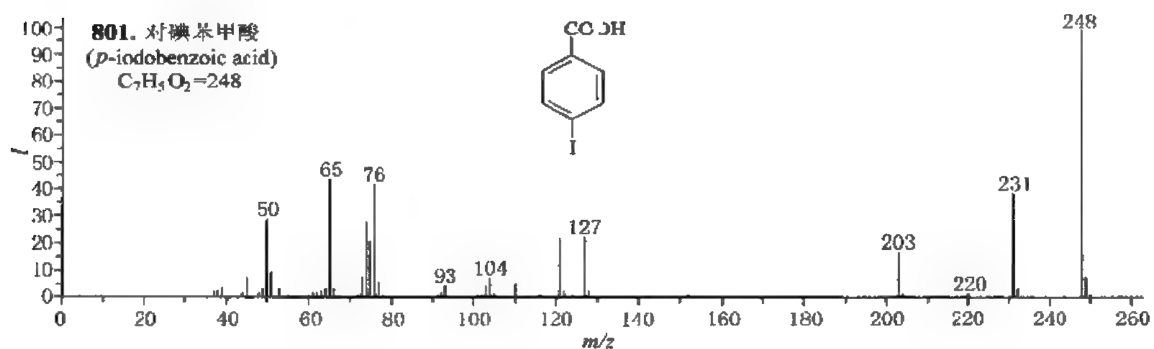

798. 对溴苯甲酸
(p-bromobenzoic acid)
C7H5O2Br=200
COOH
Br
I
m/z



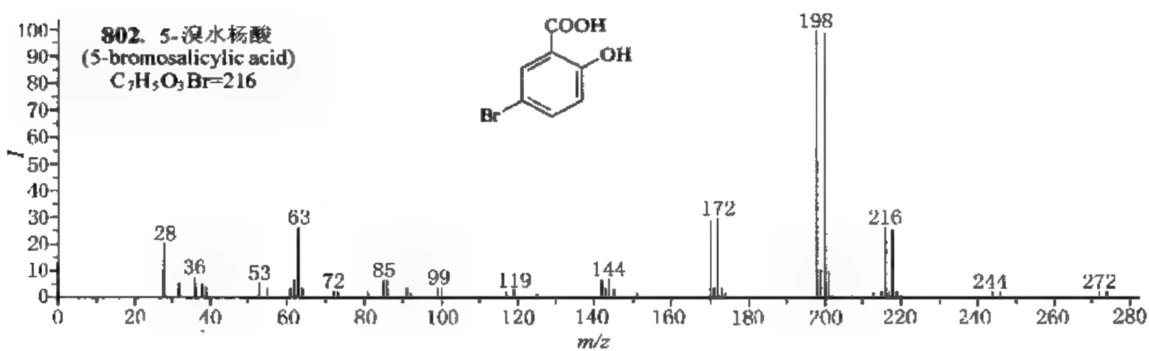
799. 邻碘苯甲酸
(o-iodobenzoic acid)
C7H5O2=248
COOH
I
248
231
203
127
105
93
76
65
50
39
28
m/z
I

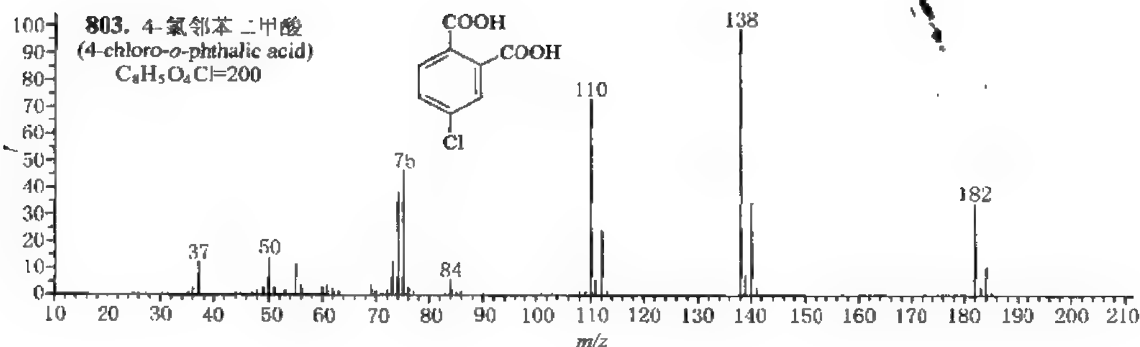
800. 间碘苯甲酸
(m-iodobenzoic acid)
C7H5O2=248
COOH
I
248
231
203
121
93
76
65
50
39
m/z
I

801. 对碘苯甲酸
(p-iodobenzoic acid)
C7H5O2=248
COOH
I
248
231
220
203
127
104
93
76
65
50
m/z
I

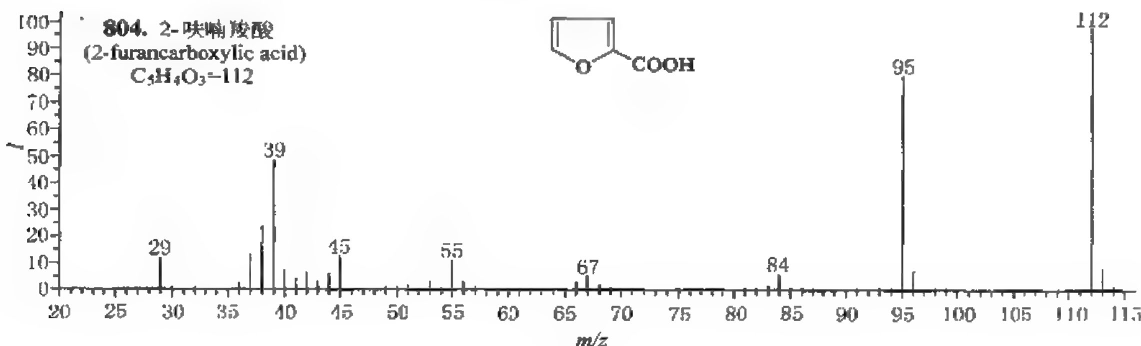



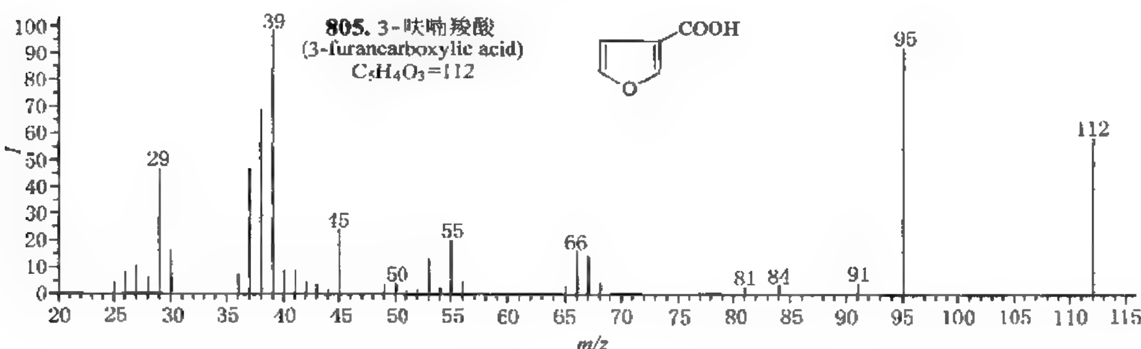
802. 5-溴水杨酸
(5-bromosalicylic acid)
C7H5O3Br=216
COOH
OH
Br
198
216
172
144
119
99
85
72
63
53
36
28
244
272
m/z
I




## 七、呋喃羧酸类

2 个呋喃羧酸异构物（804，805）的裂解途径都是 M－OH－CO－CO。



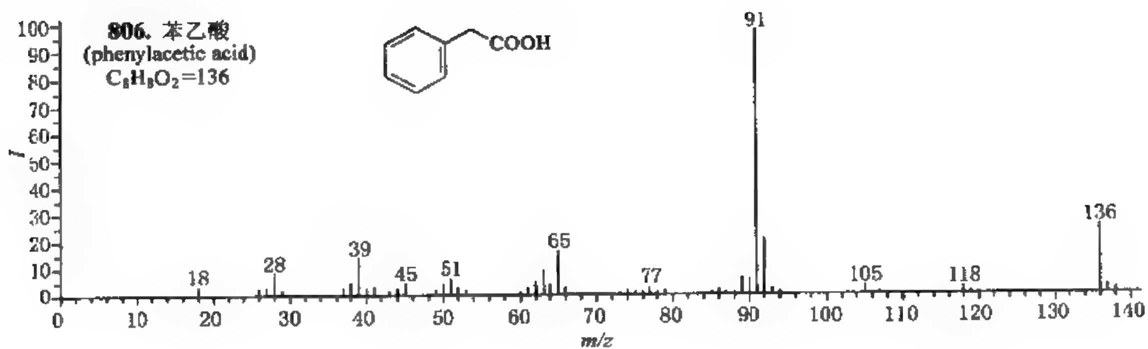

## 八、其他羧酸类

（1）苯乙酸（806）的裂解途径是 M－COOH－$C_2H_2$－$C_2H_2$。

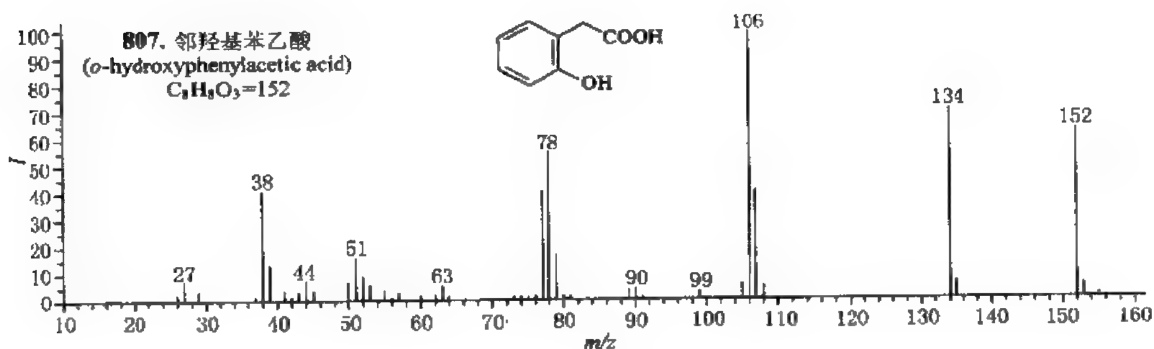
（2）邻羟基苯乙酸（807）的裂解途径是 M－$H_2O$－CO－CO－H－$C_2H_2$ 和 M－COOH－CO，对羟基取代者（808）是 M－COOH－CO－2H－$C_2H_2$。

（3）对氨基苯乙酸（809）的裂解途径是 M－COOH－$CNH_2$－$H_2$－$C_2H_2$。

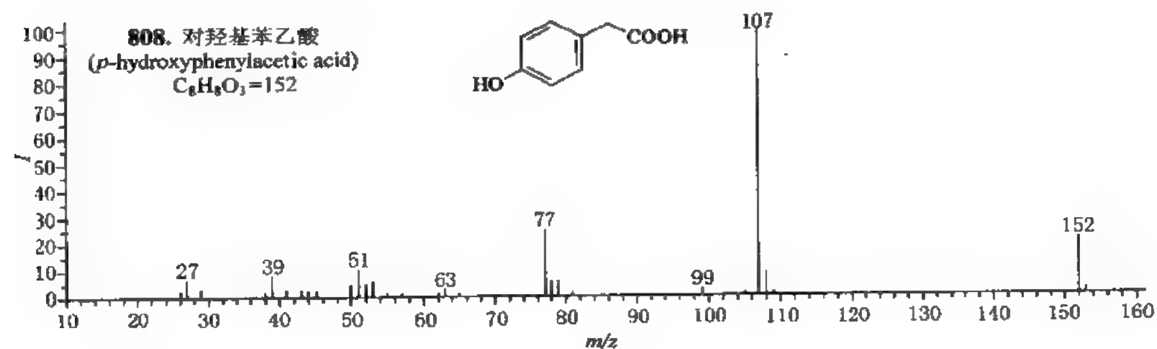
（4）苯丙酸（810）有三种裂解，即 M－COOH，M－HCOOH 和 M－$CH_2COOH$。



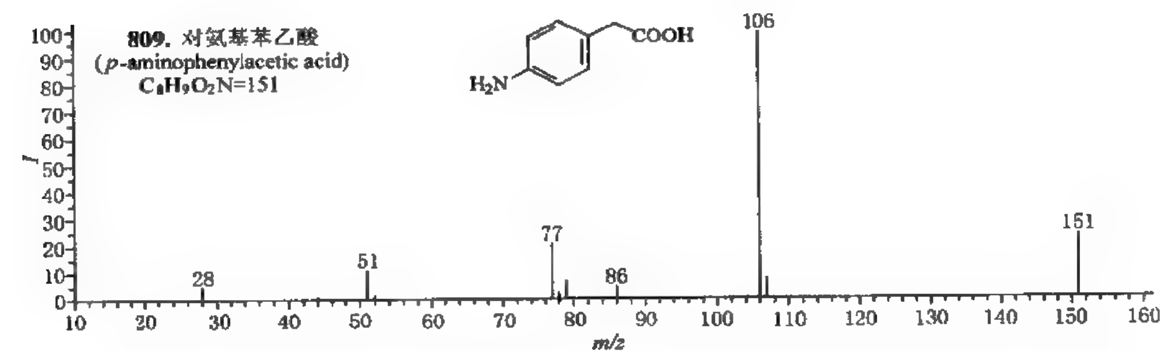
806. 苯乙酸
(phenylacetic acid)
$C_8H_8O_2$=136
COOH
I
m/z
91
136
65
39
28
51
45
18
77
105
118

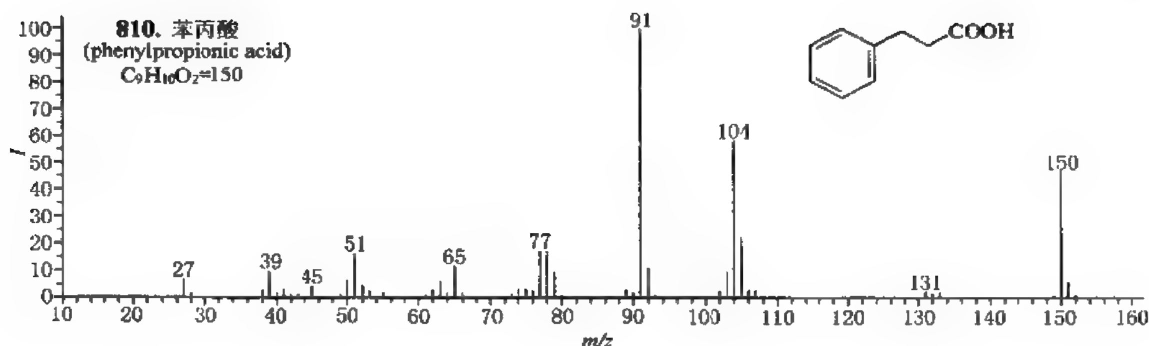
807. 邻羟基苯乙酸
(o-hydroxyphenylacetic acid)
$C_8H_8O_3$=152
COOH
OH
I
m/z
106
134
152
78
38
51
27
44
63
90
99

808. 对羟基苯乙酸
(p-hydroxyphenylacetic acid)
$C_8H_8O_3$=152
COOH
HO
I
m/z
107
77
152
27
39
51
63
99

809. 对氨基苯乙酸
(p-aminophenylacetic acid)
$C_8H_9O_2N$=151
COOH
$H_2N$
I
m/z
106
77
151
28
51
86




## 第二节 酸 酐 类

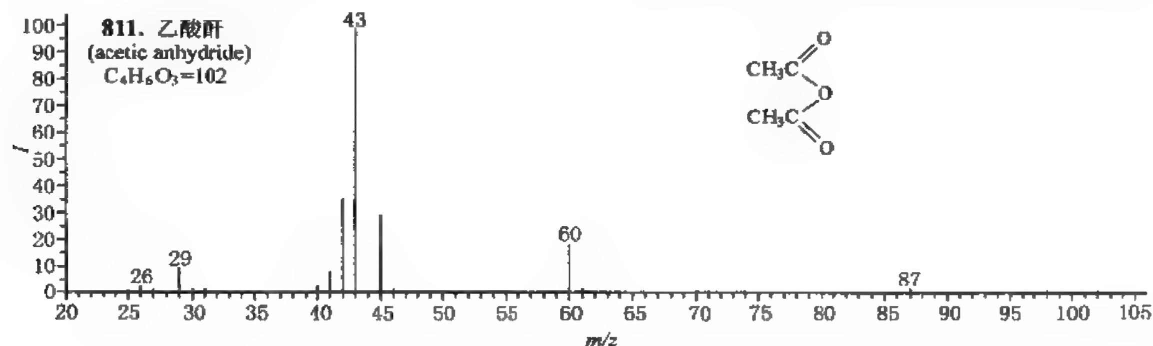
### 一、脂肪酸酐类

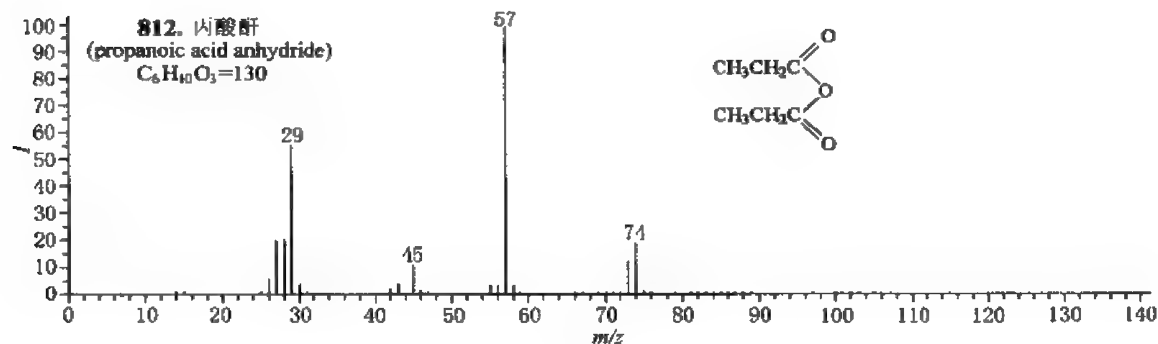
(1) 乙酸酐 (811) 的主要裂解是麦氏重排生成离子 $m/z$ 60，然后失甲基得离子 $m/z$ 45，$\alpha$-裂解则生成乙酰基离子 $m/z$ 43。

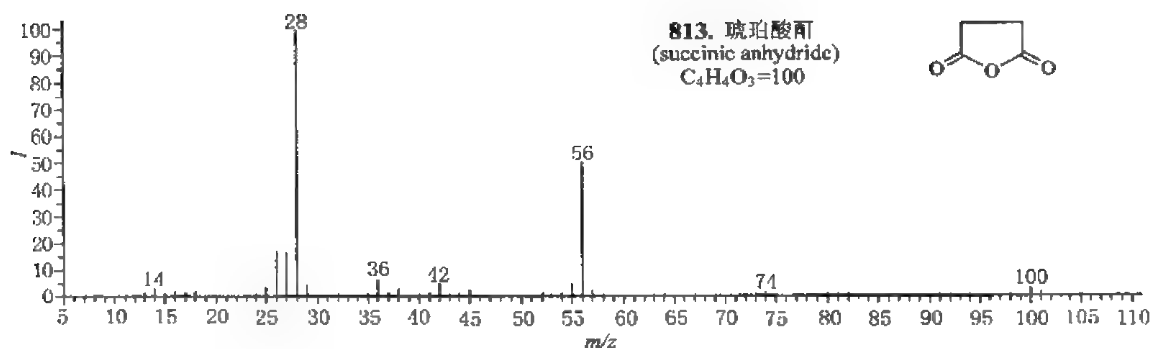
(2) 丙酸酐 (812) 的主要裂解也是麦氏重排，生成离子 $m/z$ 74，再失羟基或 $\alpha$-裂解生成丙酰基离子 $m/z$ 57。

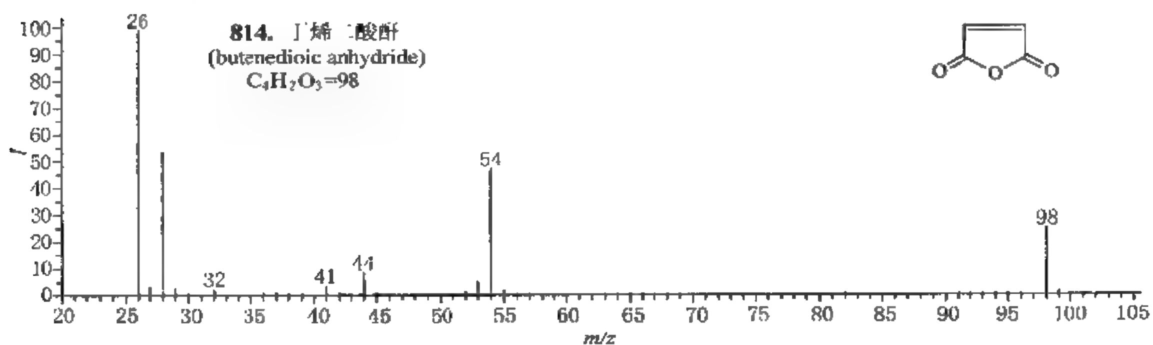
(3) 琥珀酸酐 (813) 的主要裂解是失二氧化碳，丁烯二酸酐类 (814，815) 也是失二氧化碳。

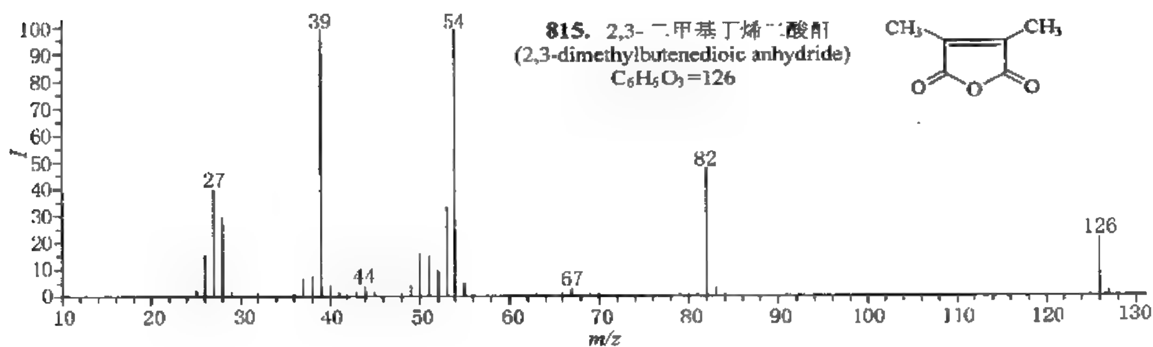
(4) 己二酸酐 (816) 有两条裂解途径，即 $M-CO-CO_2$ 和 $M-CO_2-CO$ 或 $M-CO_2-C_2H_4$。

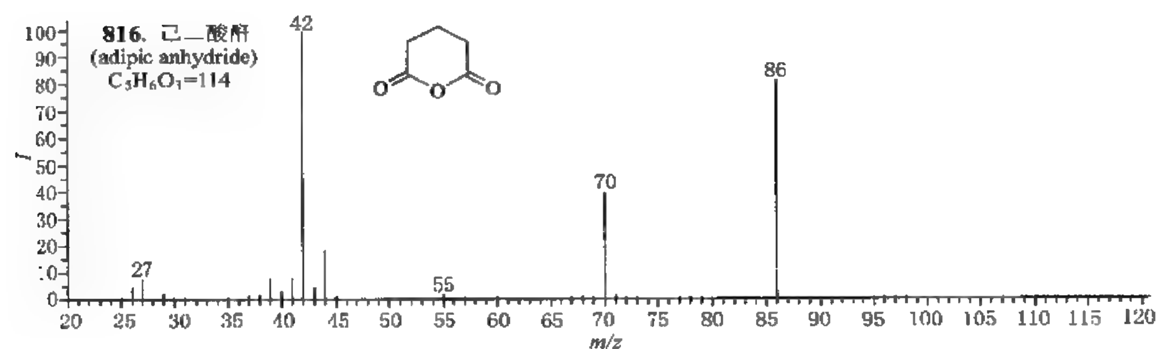



813. 琥珀酸酐
(succinic anhydride)
$C_4H_4O_3$=100
28
56
14
36
42
74
100
m/z
I


814. 丁烯二酸酐
(butenedioic anhydride)
$C_4H_2O_3$=98
26
54
98
32
41
44
m/z
I

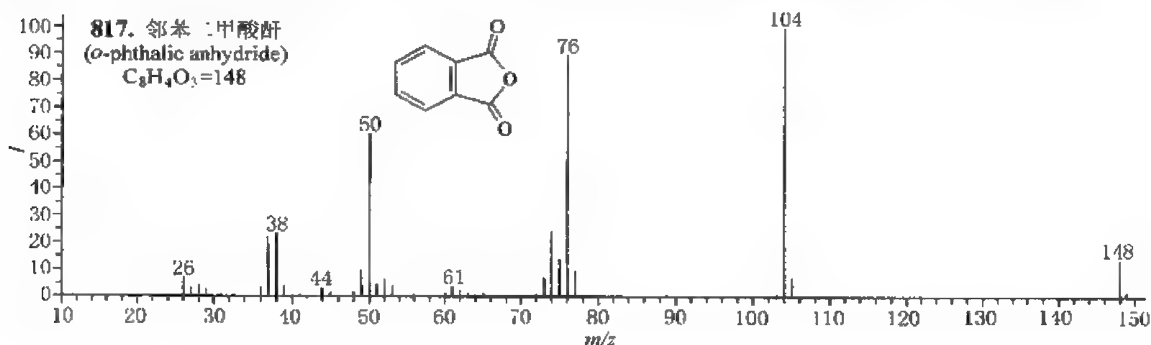

815. 2,3-二甲基丁烯二酸酐
(2,3-dimethylbutenedioic anhydride)
$C_6H_6O_3$=126
$CH_3$
$CH_3$
39
54
27
82
126
44
67
m/z
I

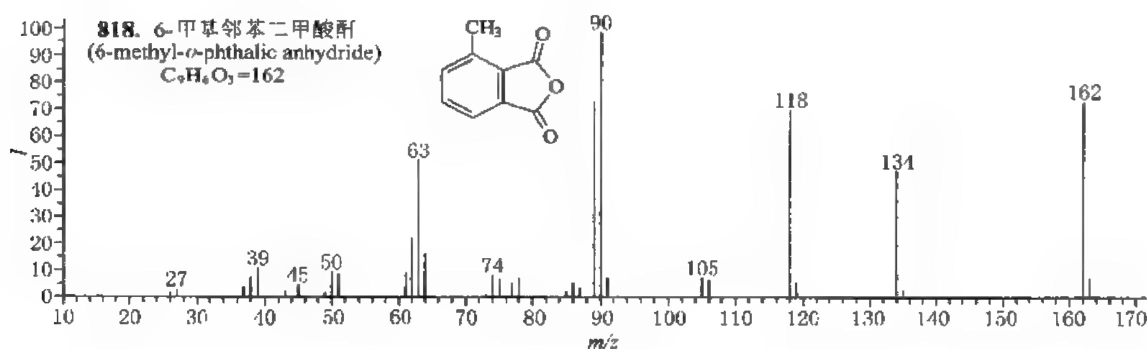

816. 己二酸酐
(adipic anhydride)
$C_6H_{10}O_3$=114
42
86
70
27
55
m/z
I

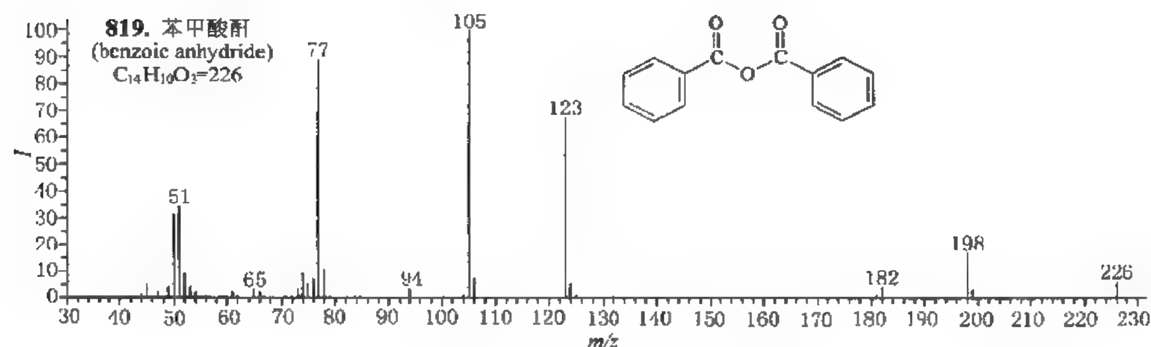
### 二、芳香酸酐类

（1）邻苯二甲酸酐（817）的裂解途径是 $M-CO_2-CO-C_2H_2$，6-甲基邻苯二甲酸酐（818）有两条裂解途径，即 $M-CO-CO_2-C_2H_2$ 和 $M-CO_2-CO-H-C_2H_2$。

（2）苯甲酸酐(819)有 $M-CO$ 和 $M-CO_2$ 离子，也有 $m/z$ 123 离子，这可能是苯甲酸加质子的离子。其他离子是 $m/z$ 105、77、51 和 50，后二者都由苯甲酰基离子($m/z$ 105)产生。



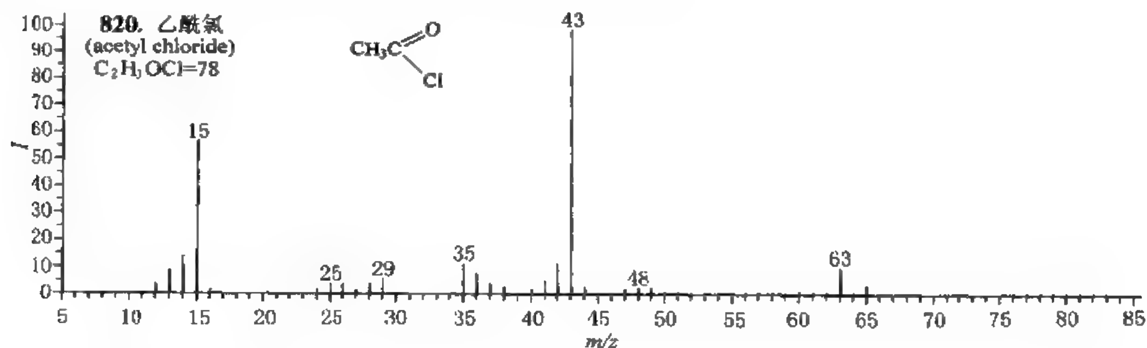



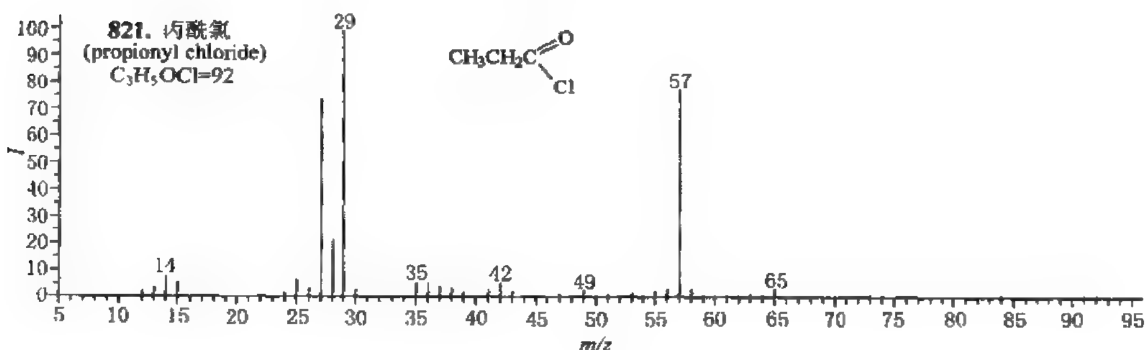

## 第三节 酰 卤 类

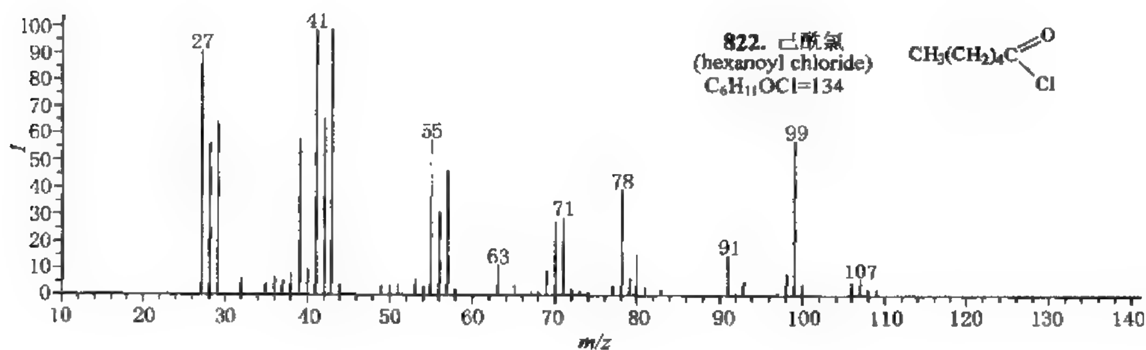
### 一、脂肪酰卤类

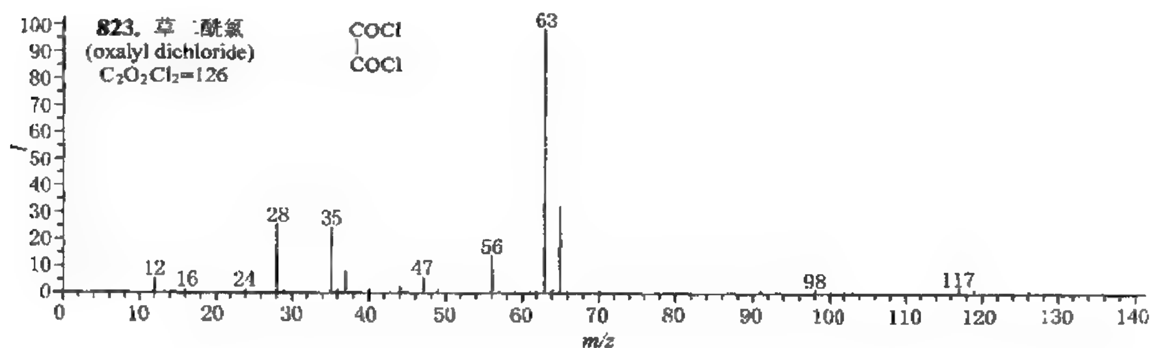
（1）乙酰氯（820）、丙酰氯（821）和己酰氯（822）都有 M−Cl 和 M−烷基的离子，己酰氯还能进行麦氏重排裂解。

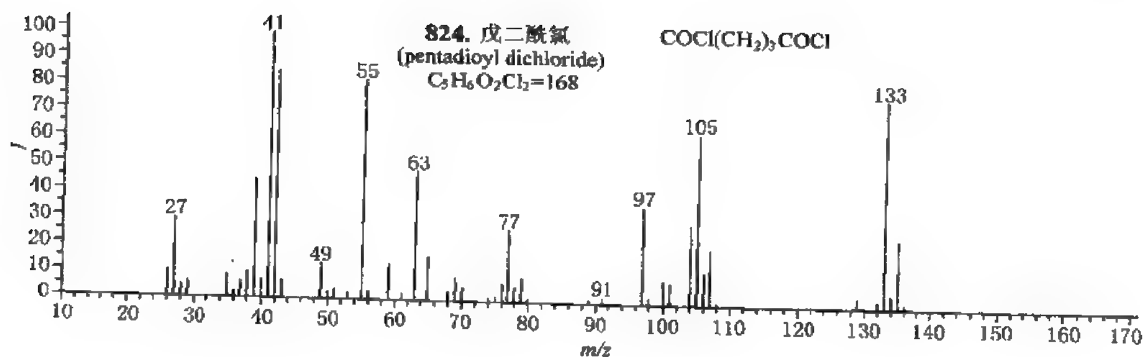
（2）草酰氯（823）的主要碎片离子来自分子离子的对半裂解，戊二酰氯（824）的主要碎片离子是 M－Cl，M－COCl，M－Cl－HCl 和 $\overset{+}{C}OCl$。



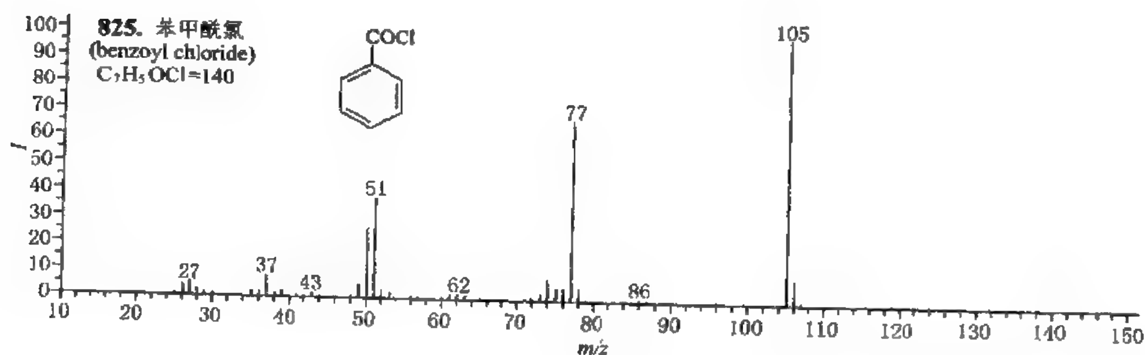



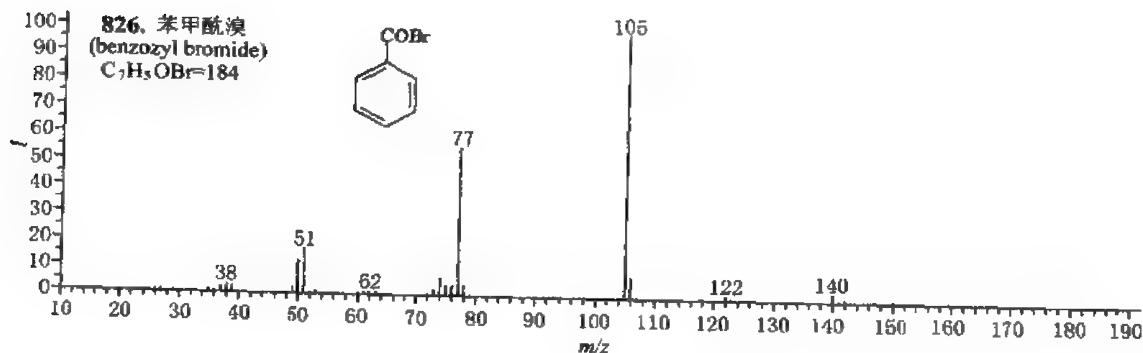



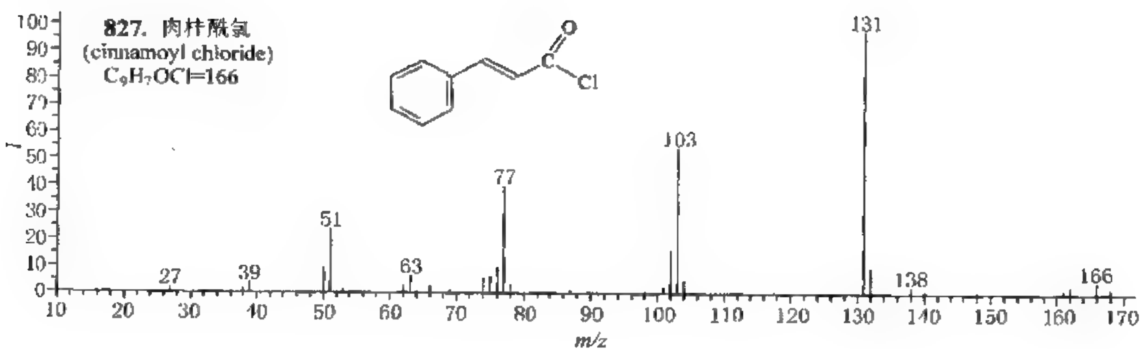


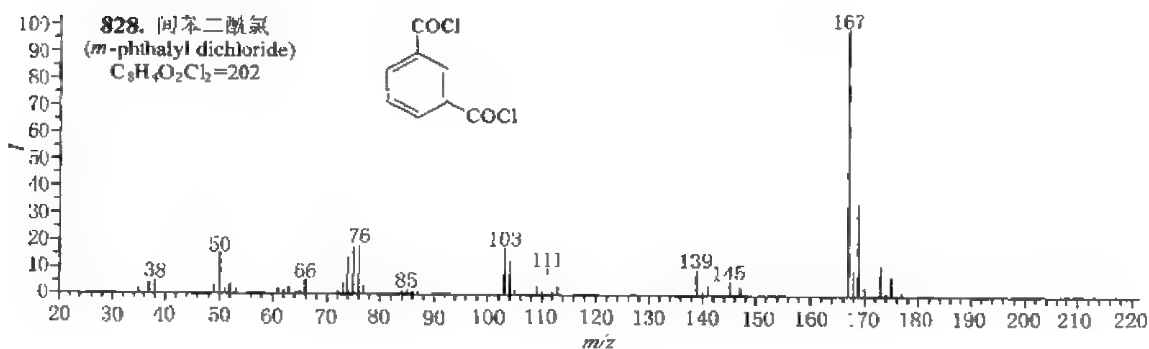

## 二、芳香酰卤类

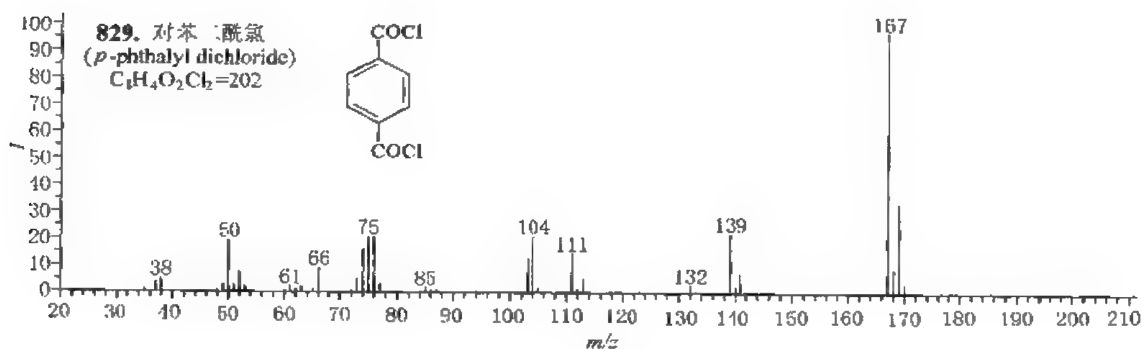
(1) 苯甲酰氯（825）和苯甲酰溴（826）的裂解途径都是 $M-X-CO-C_2H_2-H$。
(2) 肉桂酰氯（827）的裂解途径是 $M-Cl-CO-C_2H_2-C_2H_2-H$。
(3) 间和对苯二甲酰氯（828，829）的裂解途径都是 $M-Cl-CO-Cl-CO-C_2H_2$。
(4) 联苯甲酰氯（830）的裂解途径是 $M-Cl-CO-H$。

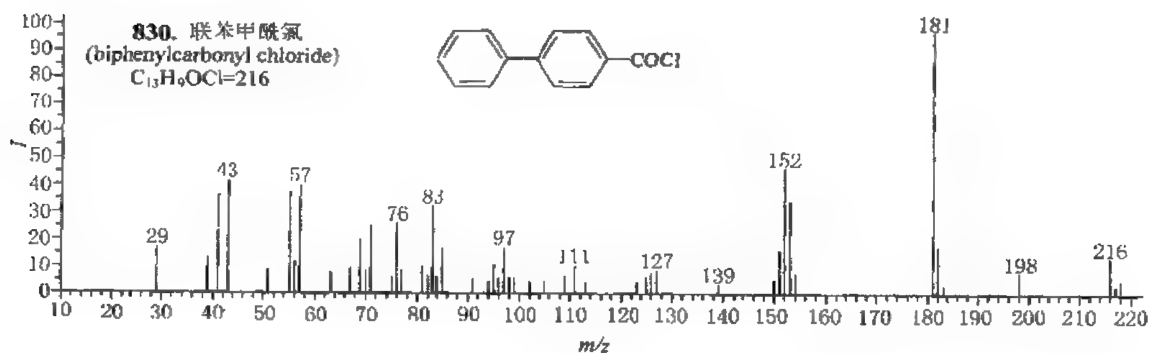



827. 肉桂酰氯
(cinnamoyl chloride)
$C_9H_7OCl$=166
O
C
Cl
131
103
77
51
63
39
27
138
166
I
m/z


828. 间苯二酰氯
(m-phthalyl dichloride)
$C_8H_4O_2Cl_2$=202
COCl
COCl
167
76
103
50
111
139
145
38
66
85
I
m/z


829. 对苯二酰氯
(p-phthalyl dichloride)
$C_8H_4O_2Cl_2$=202
COCl
COCl
167
75
104
139
50
111
66
38
61
85
132
I
m/z


830. 联苯甲酰氯
(biphenylcarbonyl chloride)
$C_{13}H_9OCl$=216
COCl
181
152
43
57
83
76
97
29
111
127
139
198
216
I
m/z

# 第四节　酰　胺　类

## 一、脂肪酰胺类

（1）甲、乙、丙酰胺（831～833）的裂解是羰基两侧的 $\alpha$-裂解失去氨基或失去烷基。

（2）自丁酰胺（834）开始，能进行麦氏重排反应生成离子 $m/z$ 59，丁酰胺（834）以上的酰胺也有 $M-NH_2$ 和 M-烷基的离子。

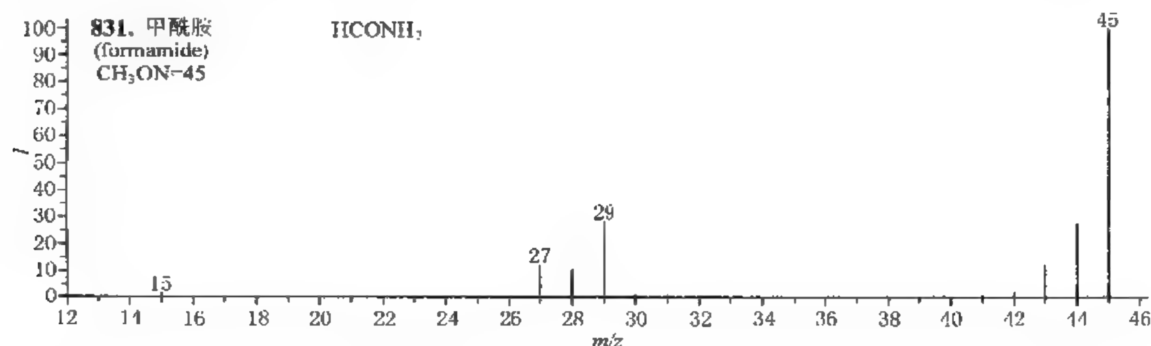
（3）自丁酰胺（834）开始，$^+CH_2CH_2CONH_2$ 离子变强。

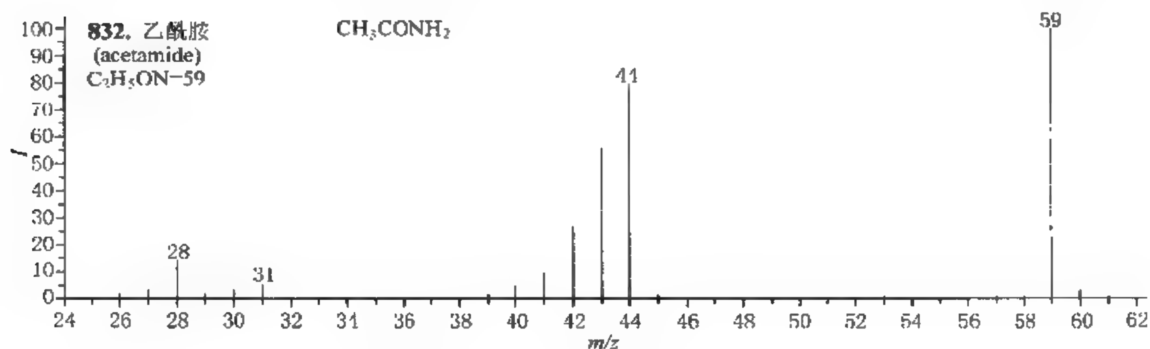
（4）$N,N$-二乙基甲酰胺（840）有 $M-CH_3$ 离子再进行麦氏重排裂解生成的离子 $m/z$ 58。

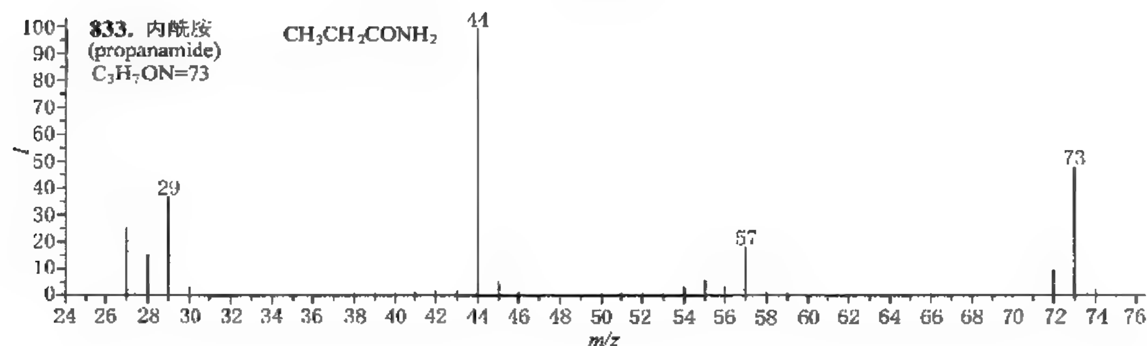
（5）丙烯酰胺（841）的裂解是羰基两侧的 $\alpha$-裂解。

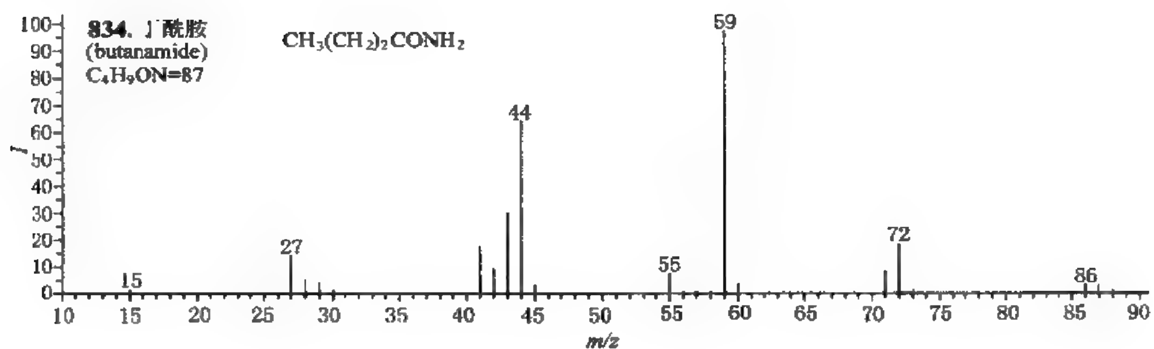
（6）草酰胺（842）的裂解是重排氨基失去一氧化碳，也能转移氢失去 CONH。

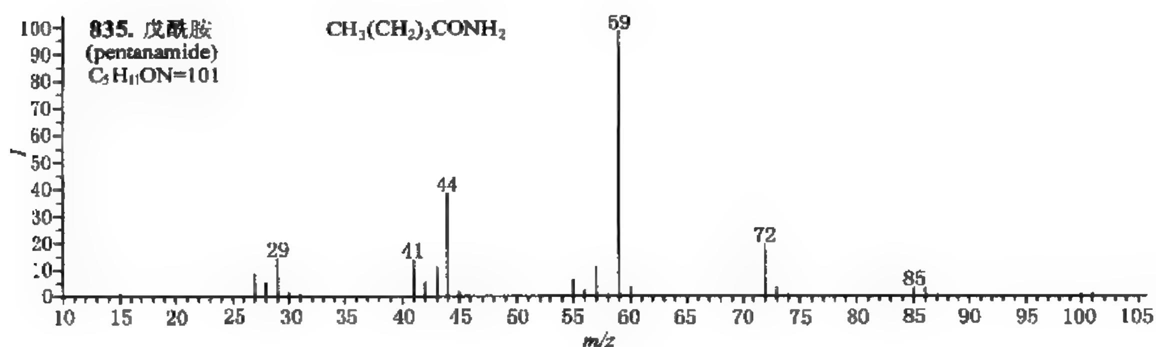
（7）丙二酰胺（843）也能进行麦氏重排裂解，琥珀二酰胺（844）的主要裂解是 $M-CONH$ 和 $M-CONH_2$。

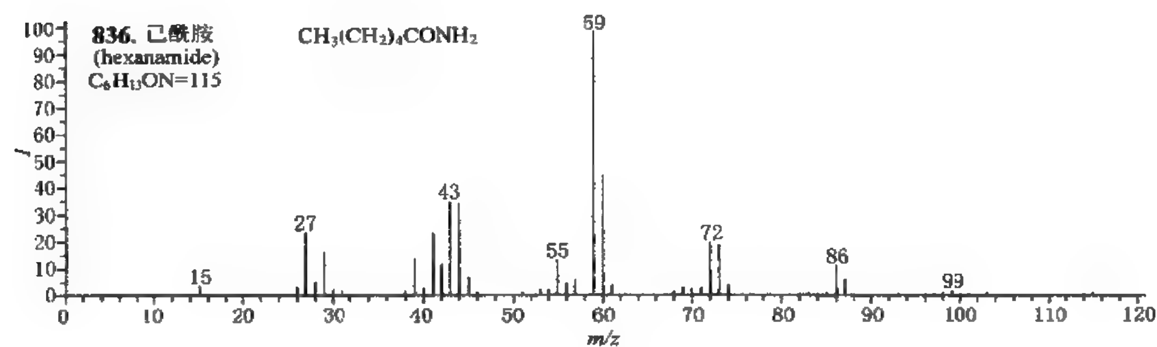


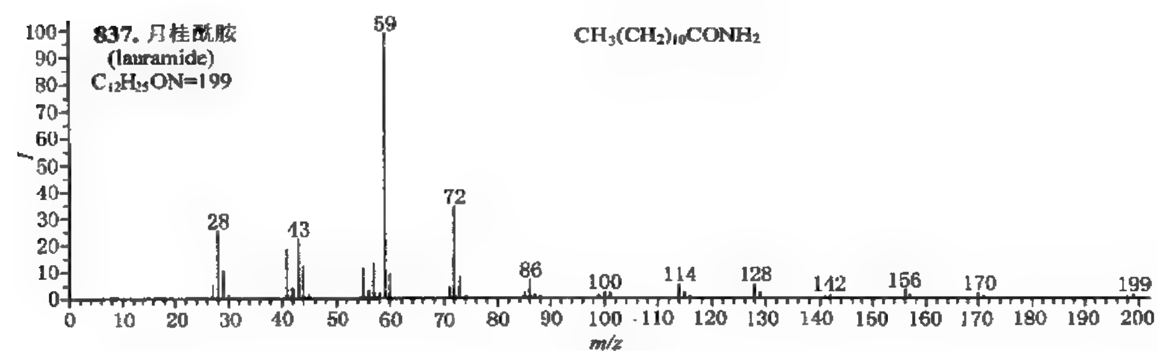



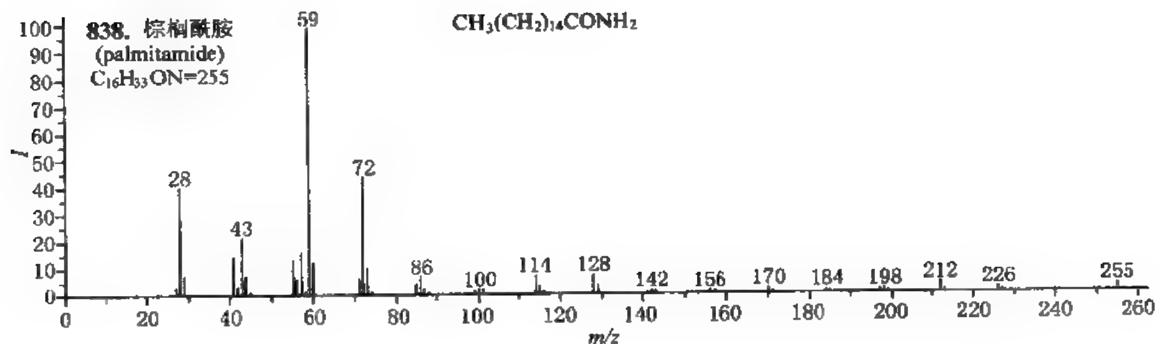



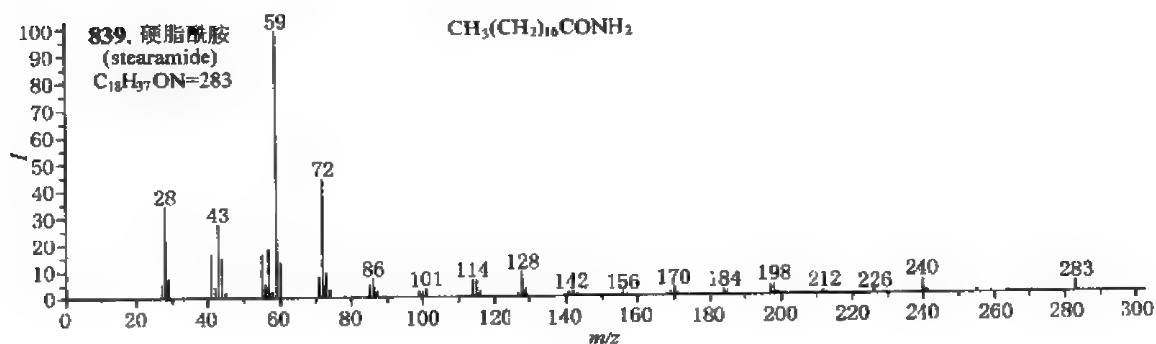

834. 丁酰胺
(butanamide)
C4H9ON=87
CH3(CH2)2CONH2
15
27
44
55
59
72
86
I
m/z

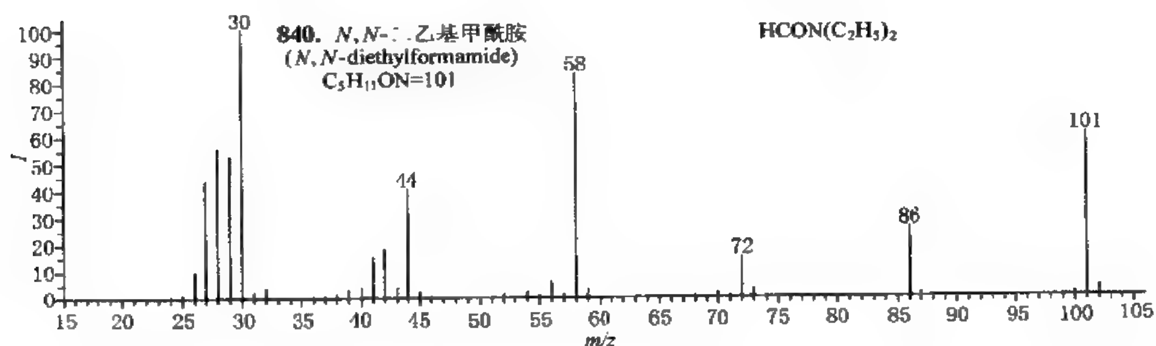

835. 戊酰胺
(pentanamide)
C5H11ON=101
CH3(CH2)3CONH2
29
41
44
59
72
85
I
m/z

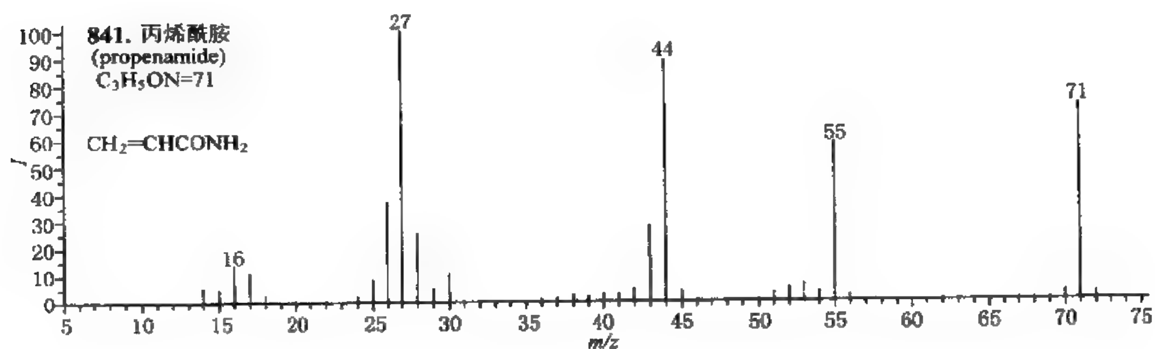

836. 己酰胺
(hexanamide)
C6H13ON=115
CH3(CH2)4CONH2
15
27
43
55
59
72
86
99
I
m/z

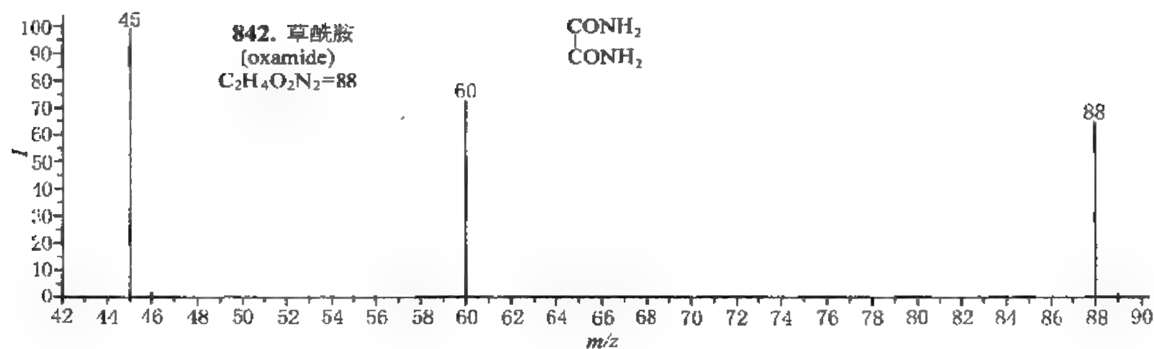

837. 月桂酰胺
(lauramide)
C12H25ON=199
CH3(CH2)10CONH2
28
43
59
72
86
100
114
128
142
156
170
199
I
m/z

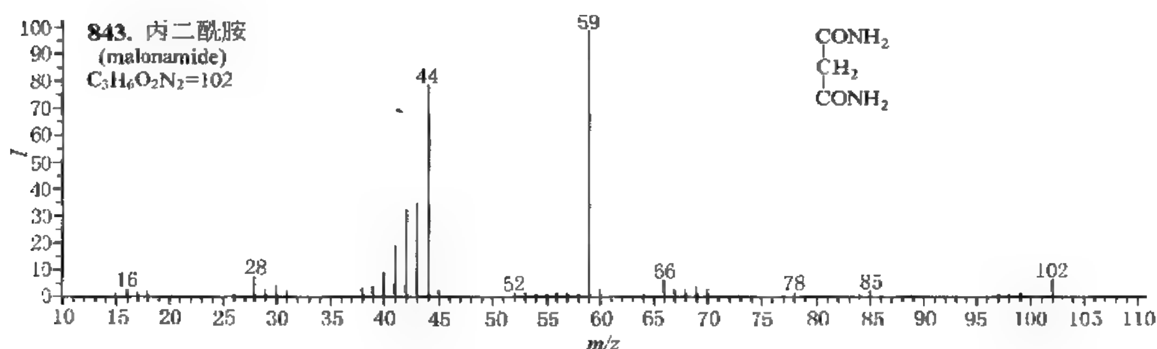

838. 棕榈酰胺
(palmitamide)
C16H33ON=255
CH3(CH2)14CONH2
59
72
28
43
86
100
114
128
142
156
170
184
198
212
226
255
m/z
I

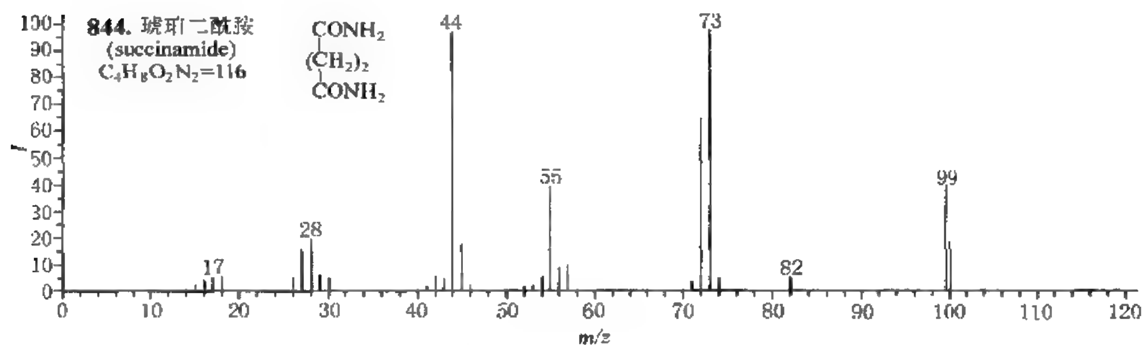

839. 硬脂酰胺
(stearamide)
C18H37ON=283
CH3(CH2)16CONH2
59
72
28
43
86
101
114
128
142
156
170
184
198
212
226
240
283
m/z
I


840. N,N-二乙基甲酰胺
(N,N-diethylformamide)
C5H11ON=101
HCON(C2H5)2
30
58
101
44
86
72
m/z
I


841. 丙烯酰胺
(propenamide)
C3H5ON=71
CH2=CHCONH2
27
44
71
55
16
m/z
I




## 二、芳香酰胺类

(1) 苯甲酰胺（845）、各种烷基氨基和苯基氨基取代物（846，847）、以及烷基苯甲酰胺类（848，849）的裂解途径主要是 $M-NH_2-CO-C_2H_2-C_2H_2$。

(2) 氨基苯甲酰胺类（850，851）的裂解途径是 $M-NH_2-CO-C_2H_2$ 和 $M-NH_2-CO-CNH$。

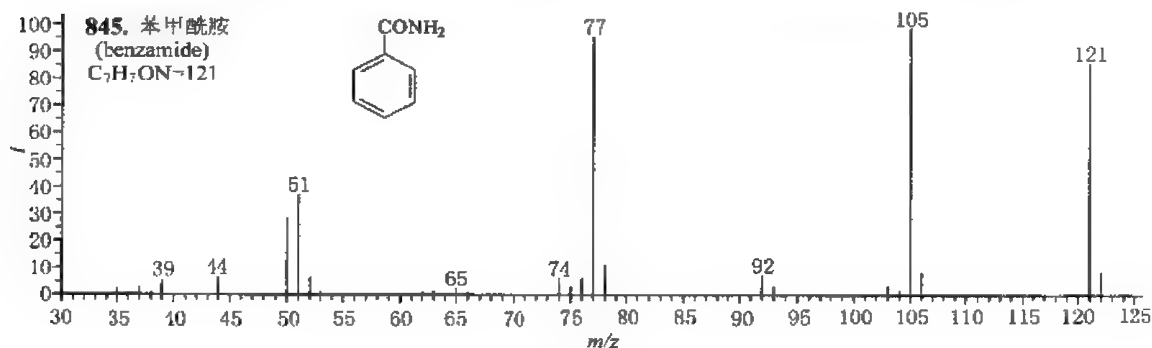
(3) 邻羟基苯甲酰胺（852）的裂解途径是 $M-NH_3-CO-CO$。

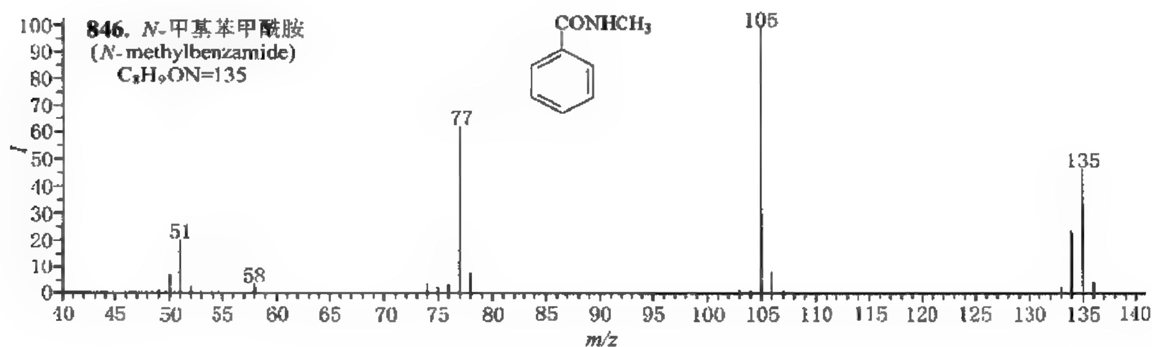
(4) 一氯代苯甲酰胺（853，854）的裂解途径是 $M-NH_2-CO-HCl$，五氟苯甲酰胺（855）的裂解途径是 $M-NH_2-CO-CF_2$。

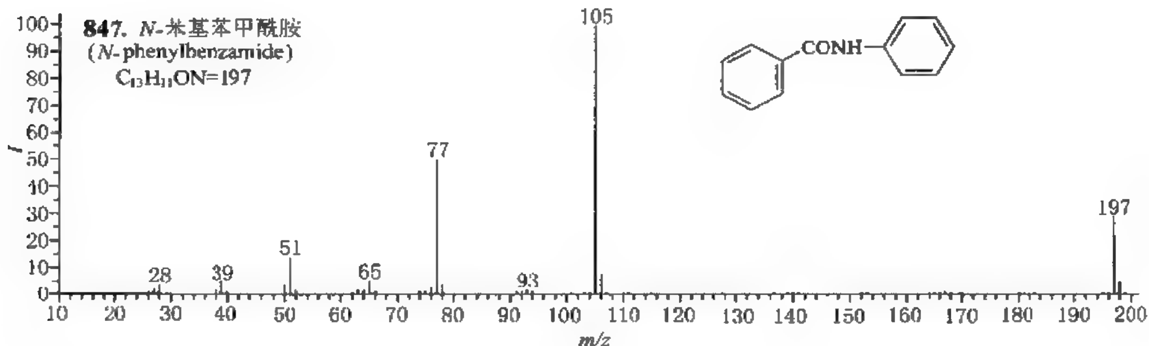
(5) 邻苯二甲酰胺（856）的裂解途径是 $M-NH_2-H_2O$。

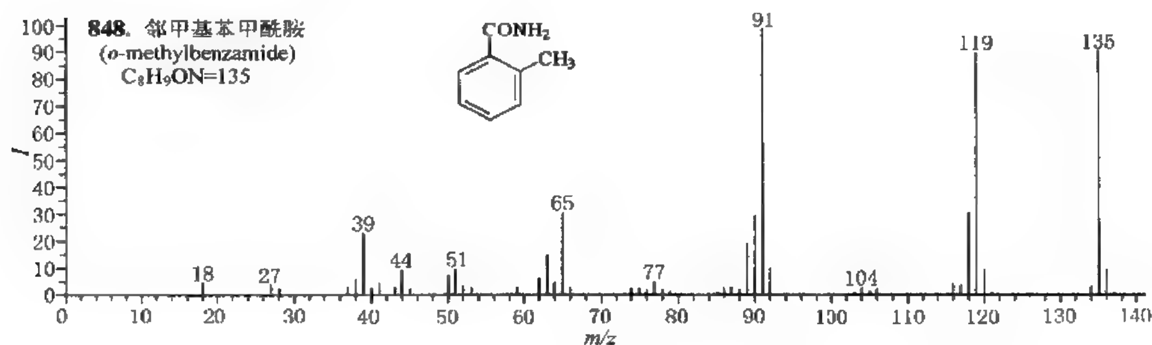
(6) *N*,*N*-二乙基肉桂酰胺（857）的裂解途径是 $M-N(C_2H_5)_2-CO-C_2H_2$。

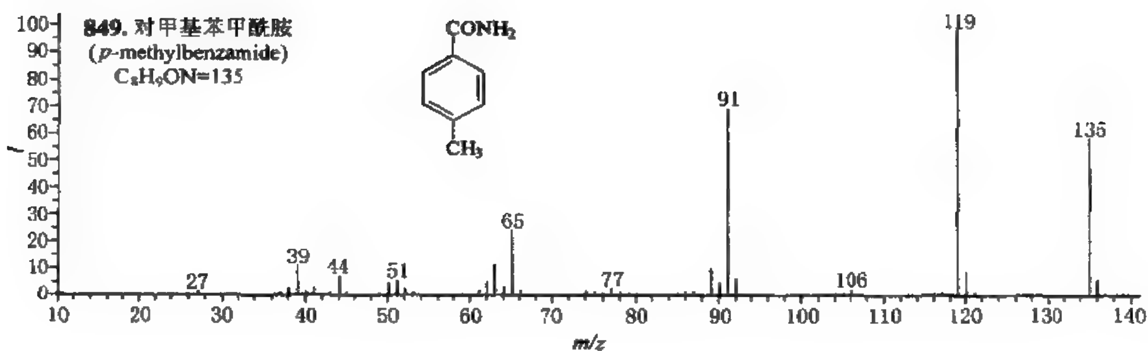
(7) 苯乙酰胺（858）的裂解是麦氏重排失去 CONH 和苄基裂解失去 $CONH_2$。



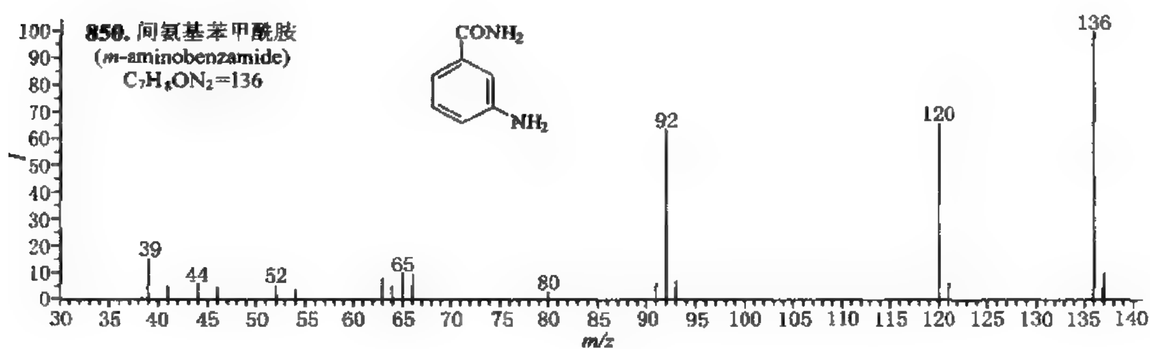



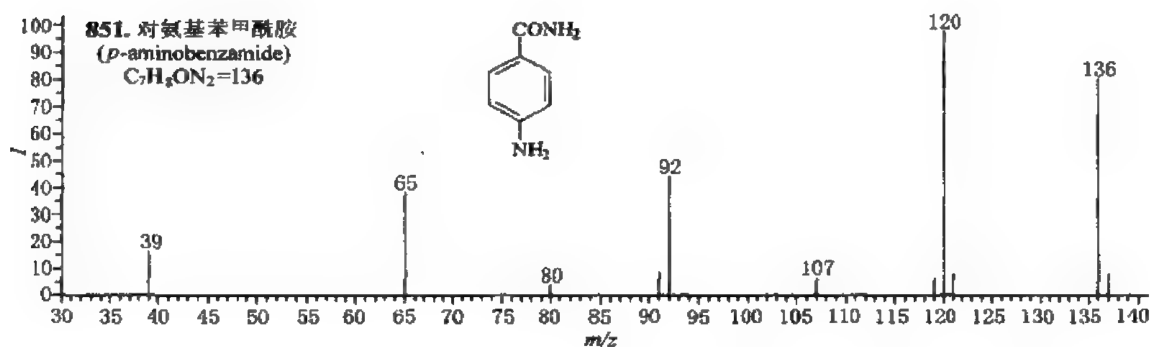





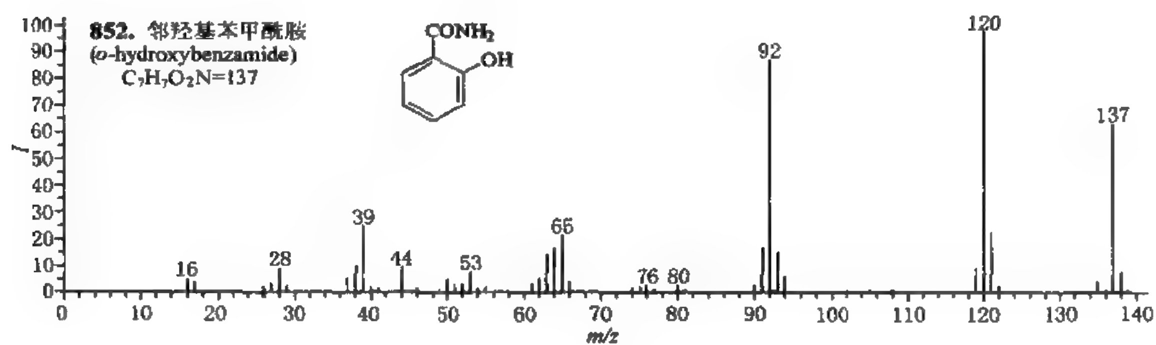
849. 对甲基苯甲酰胺
(p-methylbenzamide)
C8H9ON=135
CONH2
CH3
m/z

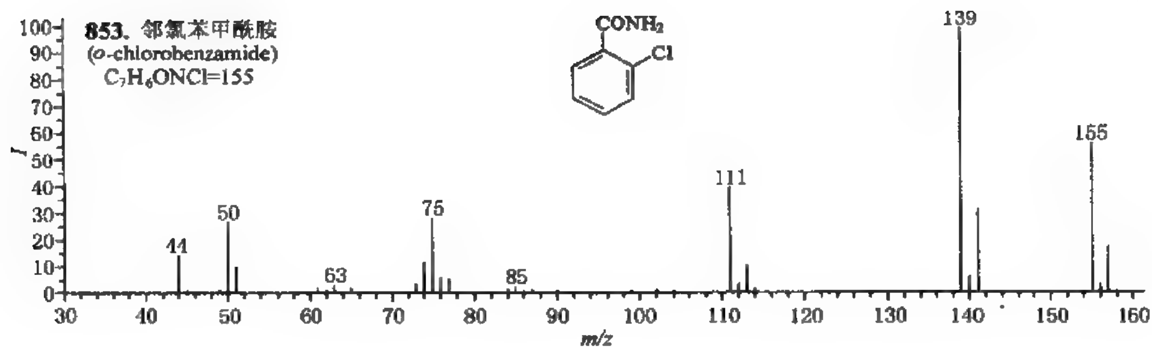
850. 间氨基苯甲酰胺
(m-aminobenzamide)
C7H8ON2=136
CONH2
NH2
m/z

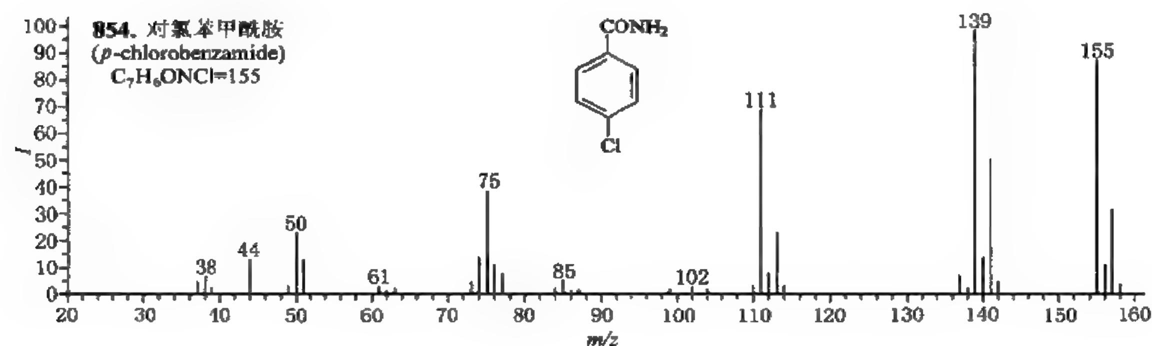



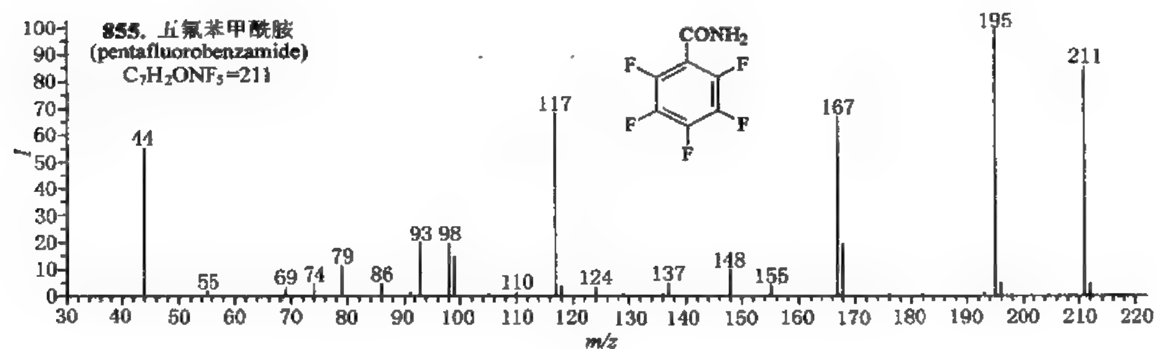
851. 对氨基苯甲酰胺
(p-aminobenzamide)
C7H8ON2=136
CONH2
NH2
m/z

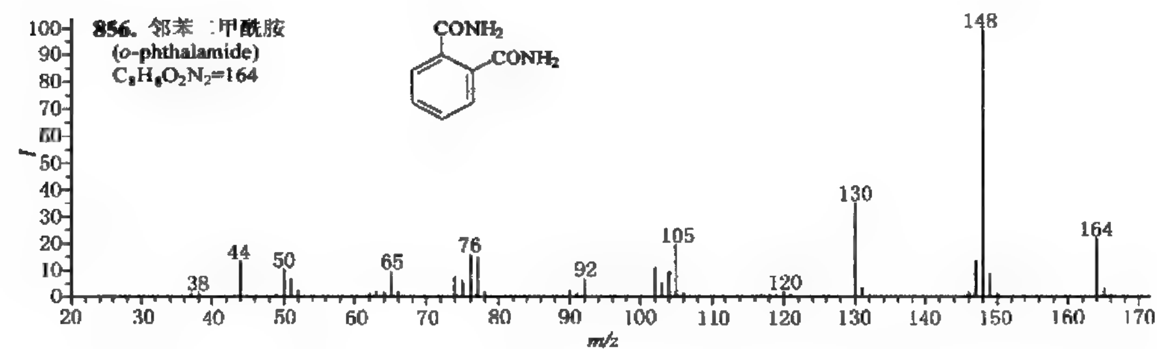



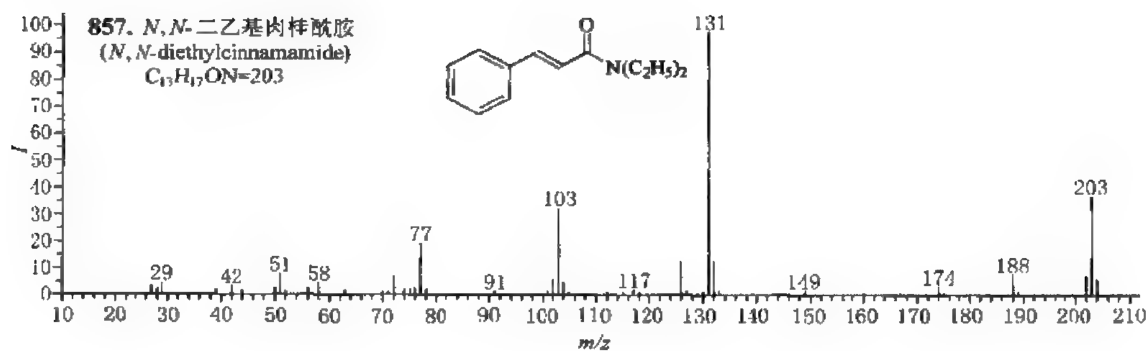
852. 邻羟基苯甲酰胺
(o-hydroxybenzamide)
C7H7O2N=137
CONH2
OH
m/z

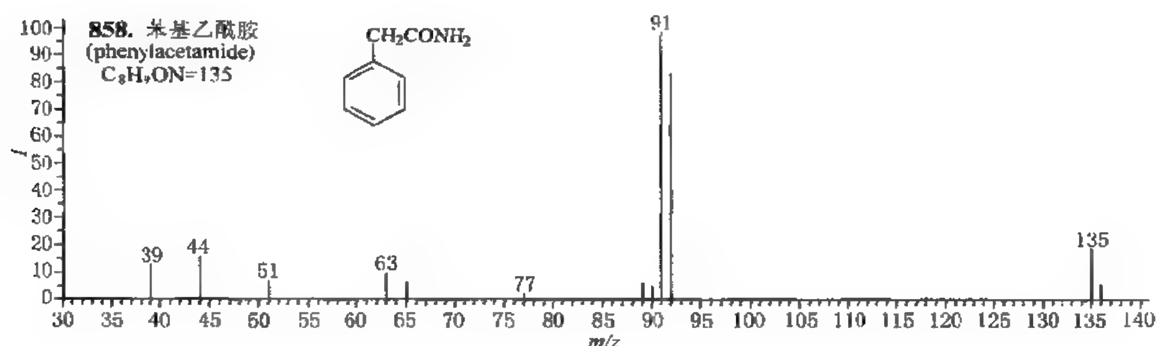

853. 邻氯苯甲酰胺
(o-chlorobenzamide)
$C_7H_6ONCl$=155
CONH$_2$
Cl
I
m/z
44
50
63
75
85
111
139
155


854. 对氯苯甲酰胺
(p-chlorobenzamide)
$C_7H_6ONCl$=155
CONH$_2$
Cl
I
m/z
38
44
50
61
75
85
102
111
139
155


855. 五氟苯甲酰胺
(pentafluorobenzamide)
$C_7H_2ONF_5$=211
CONH$_2$
F
F
F
F
F
I
m/z
44
55
69
74
79
86
93
98
110
117
124
137
148
155
167
195
211


856. 邻苯二甲酰胺
(o-phthalamide)
$C_8H_8O_2N_2$=164
CONH$_2$
CONH$_2$
I
m/z
38
44
50
65
76
92
105
120
130
148
164




## 三、乙酰芳胺类

(1) 所有乙酰芳胺类（859～867）的主要碎片离子都是由于麦氏重排裂解产生的 $M-CH_2CO$ 离子。

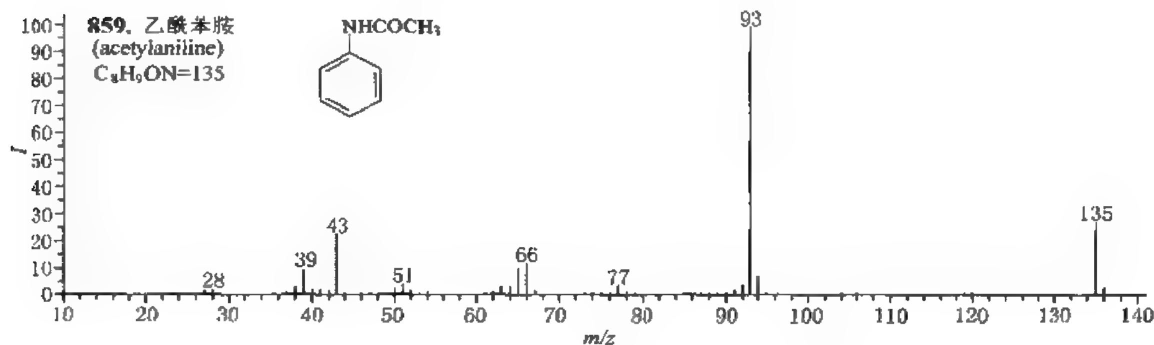
(2) 乙酰苯胺（859）的裂解途径是 $M-CH_2CO-CNH-H-C_2H_2$。

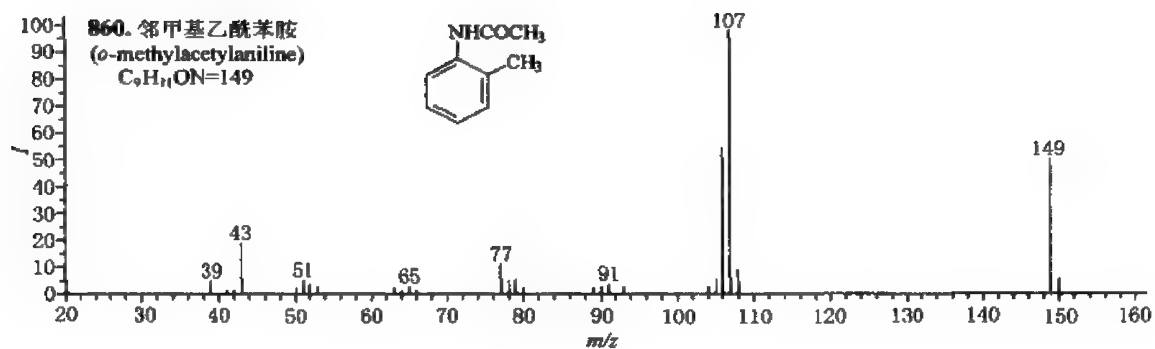
(3) 甲基乙酰苯胺类（860，861）的裂解是 $M-CH_2CO$ 和 $M-CH_3CO$。

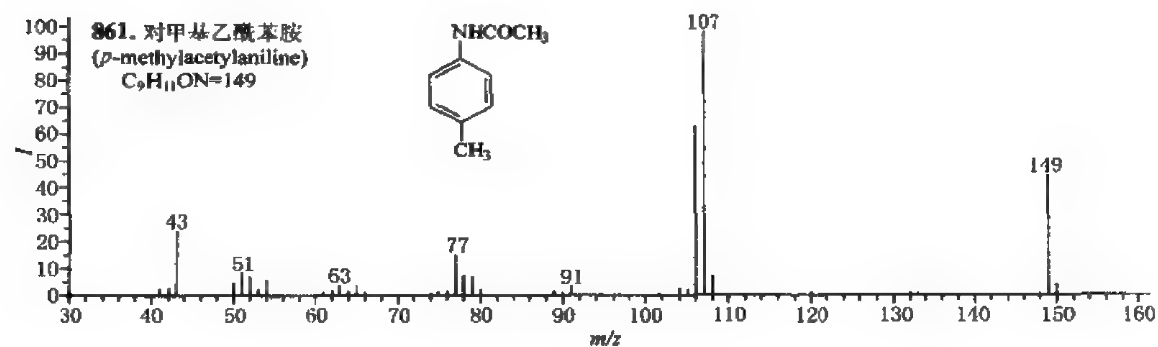
(4) 氨基乙酰苯胺类（862，863）的 $M-CH_2CO$ 离子可再失去 CNH 或 $CNH_2$。

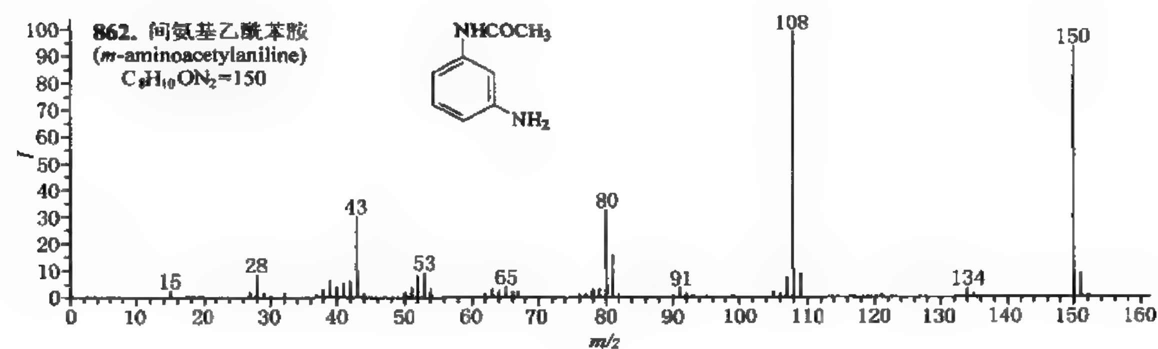
(5) 邻、间、对羟基乙酰苯胺类(865～867)的裂解途径是 $M-CH_2CO-CO$ 或 $M-CH_2CO-CHO$。

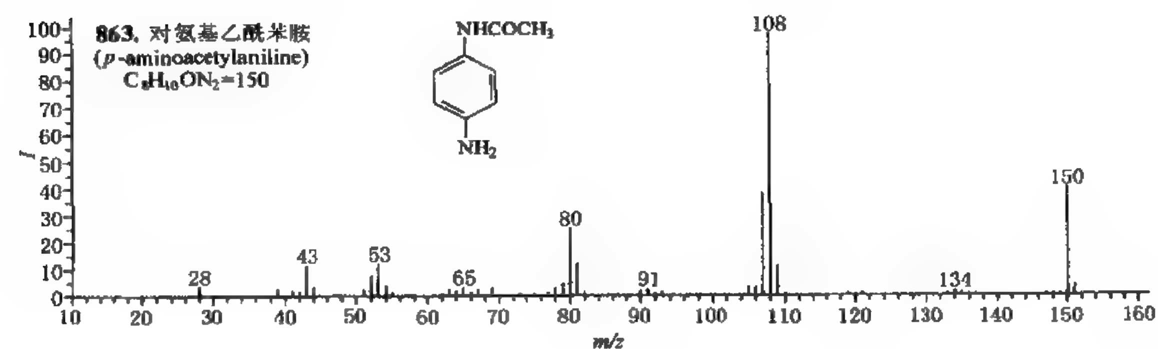
(6) 羟基乙酰苯胺（868）的主要离子是 $M-H_2O$。

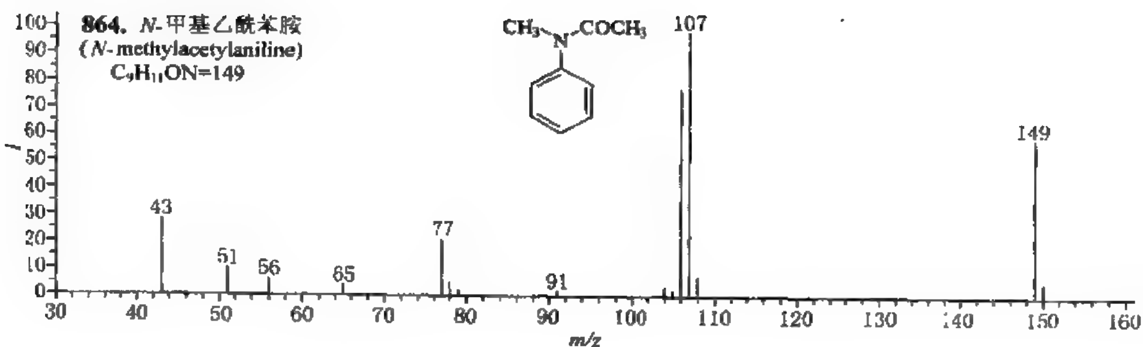


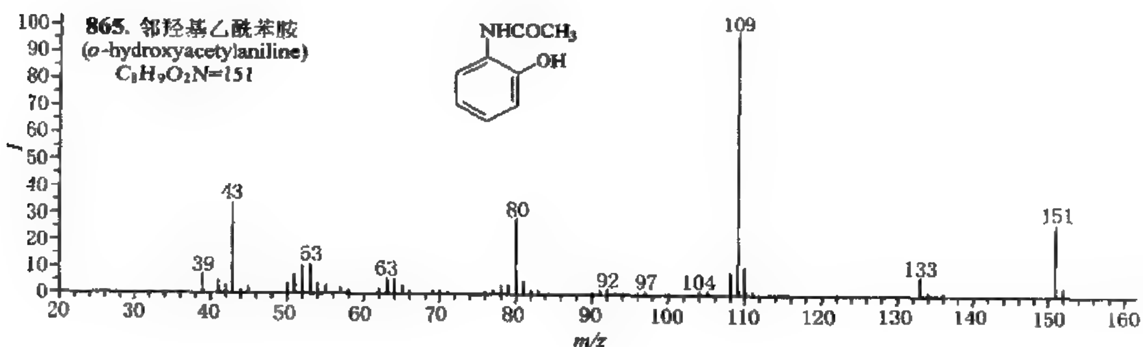

860. 邻甲基乙酰苯胺
(o-methylacetylaniline)
$C_9H_{11}ON$=149
NHCOCH₃
CH₃
107
149
43
39
51
65
77
91
I
m/z

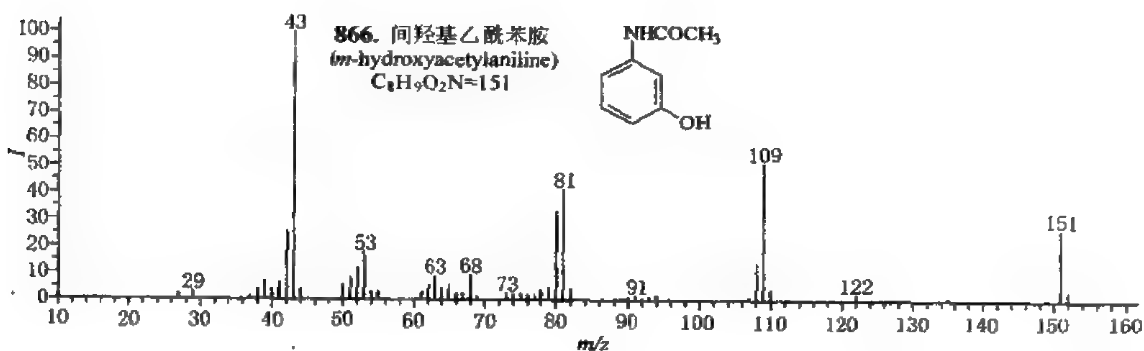

861. 对甲基乙酰苯胺
(p-methylacetylaniline)
$C_9H_{11}ON$=149
NHCOCH₃
CH₃
107
149
43
51
63
77
91
I
m/z

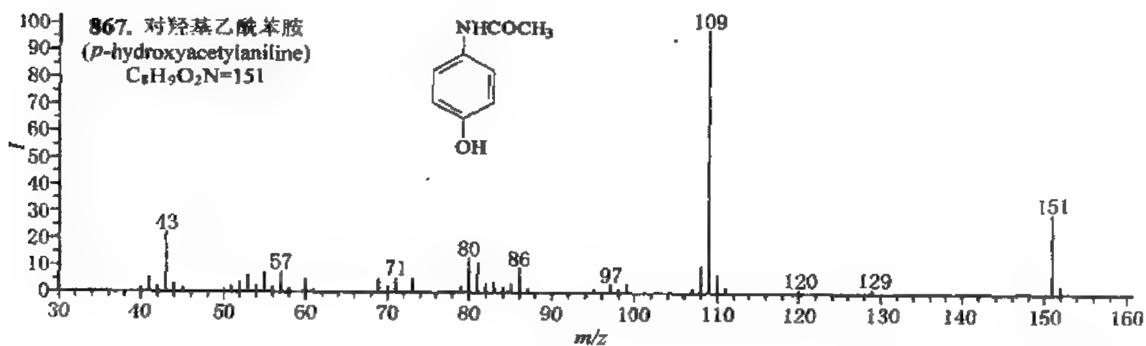

862. 间氨基乙酰苯胺
(m-aminoacetylaniline)
$C_8H_{10}ON_2$=150
NHCOCH₃
NH₂
108
150
43
80
15
28
53
65
91
134
I
m/z

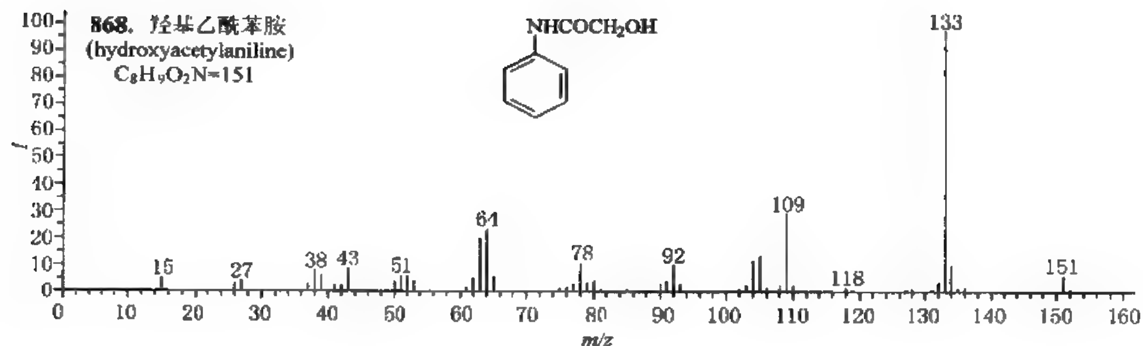

863. 对氨基乙酰苯胺
(p-aminoacetylaniline)
$C_8H_{10}ON_2$=150
NHCOCH₃
NH₂
108
150
80
43
53
28
65
91
134
I
m/z


864. N-甲基乙酰苯胺
(N-methylacetylaniline)
C₉H₁₁ON=149
CH₃ N COCH₃
107
149
43
51
56
65
77
91
m/z
I


865. 邻羟基乙酰苯胺
(o-hydroxyacetylaniline)
C₈H₉O₂N=151
NHCOCH₃
OH
109
43
39
53
63
80
92
97
104
133
151
m/z
I


866. 间羟基乙酰苯胺
(m-hydroxyacetylaniline)
C₈H₉O₂N=151
NHCOCH₃
OH
43
29
53
63
68
73
81
91
109
122
151
m/z
I

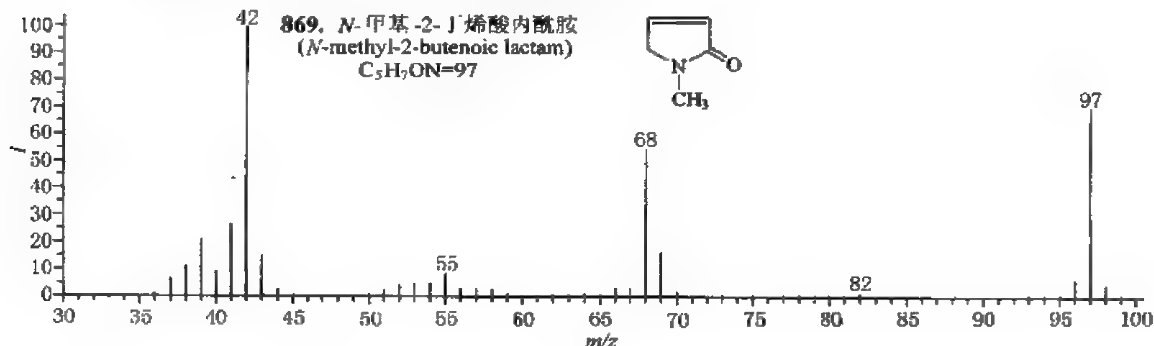

867. 对羟基乙酰苯胺
(p-hydroxyacetylaniline)
C₈H₉O₂N=151
NHCOCH₃
OH
109
43
57
71
80
86
97
120
129
151
m/z
I

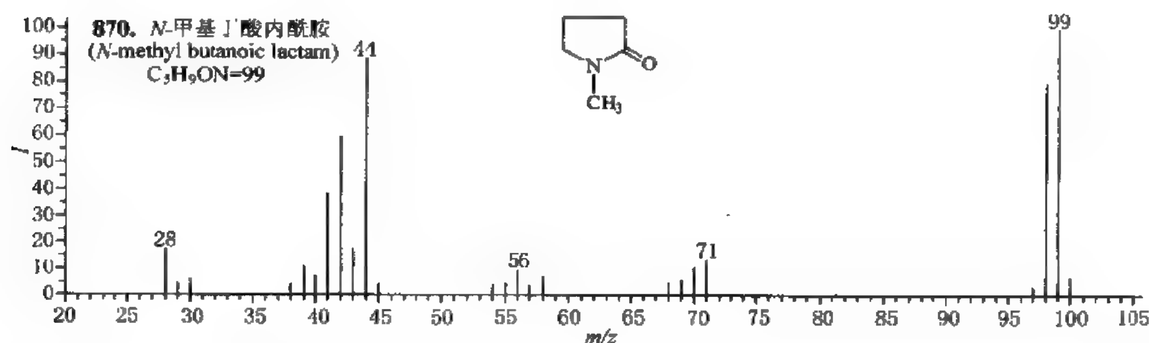


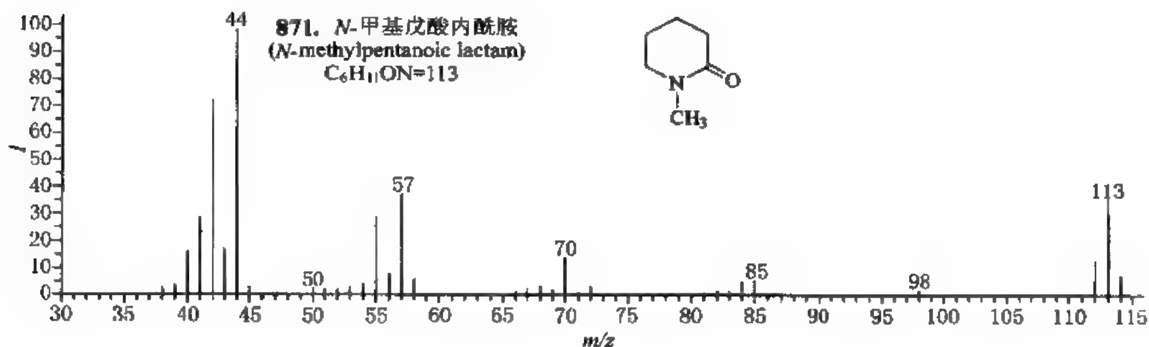

## 四、内 酰 胺 类

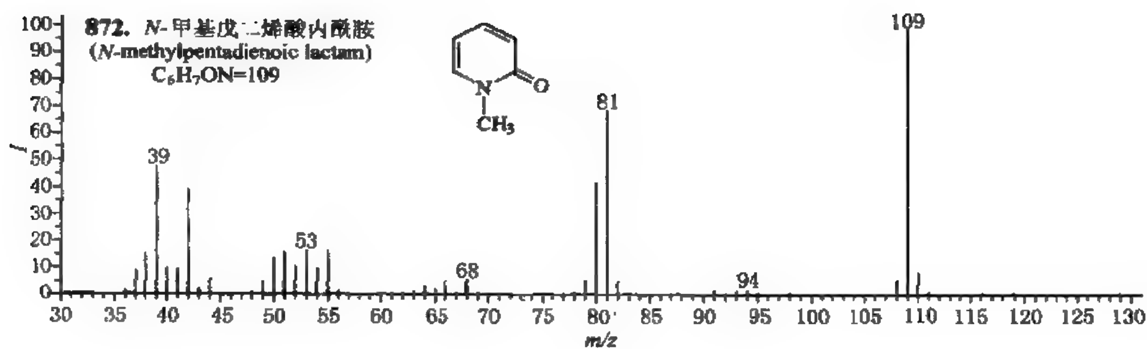
(1) 内酰胺类（869～876）的主要裂解途径都是 M−CO−H。

(2) 二酸内酰胺类（877～883）的主要裂解是失去 CONR。

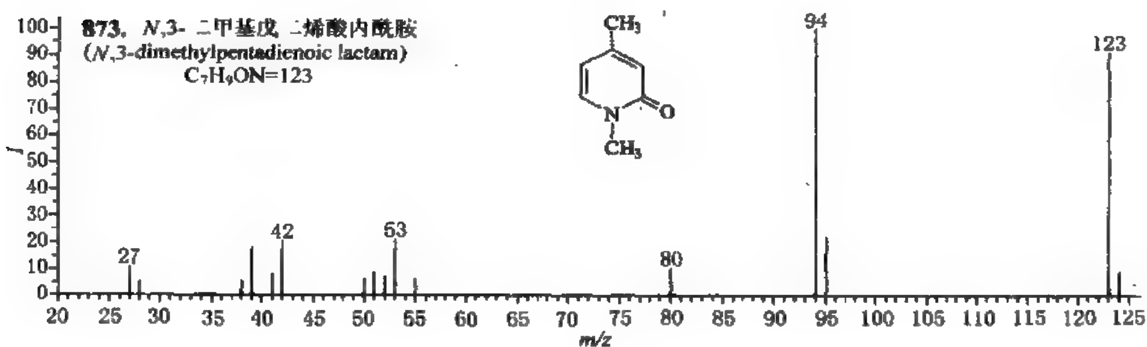


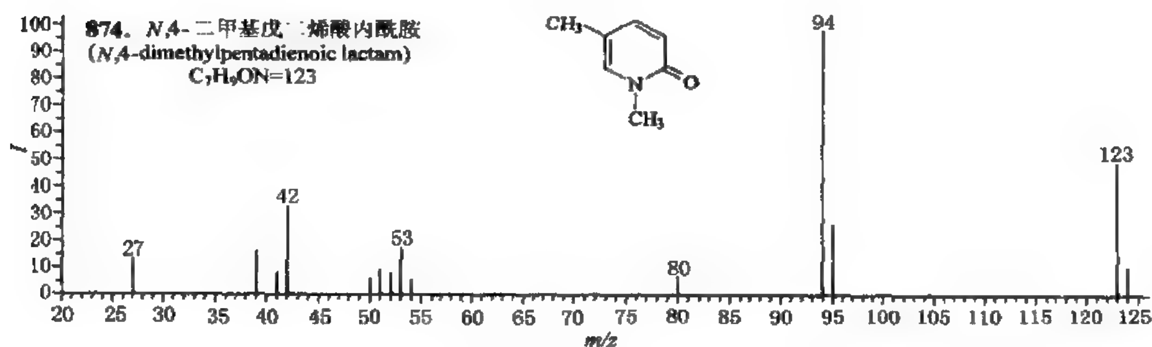





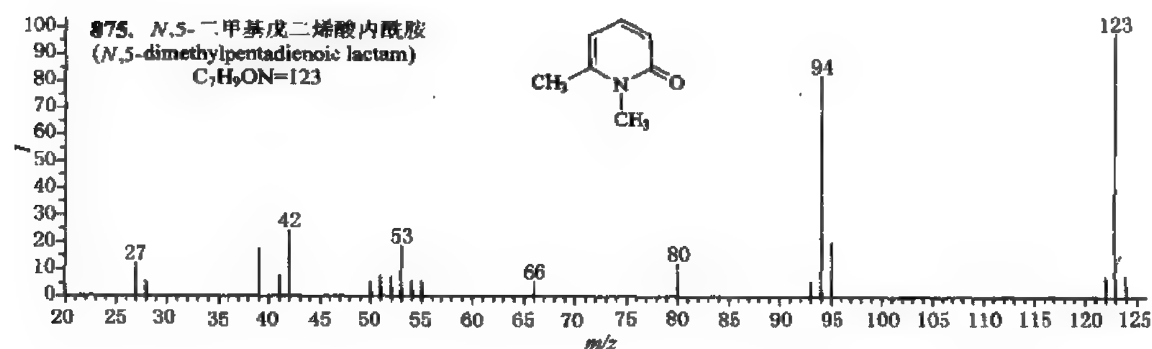
872. N-甲基戊二烯酸内酰胺
(N-methylpentadienoic lactam)
$C_6H_7ON$=109
N
O
$CH_3$
109
81
39
53
68
94
I
m/z

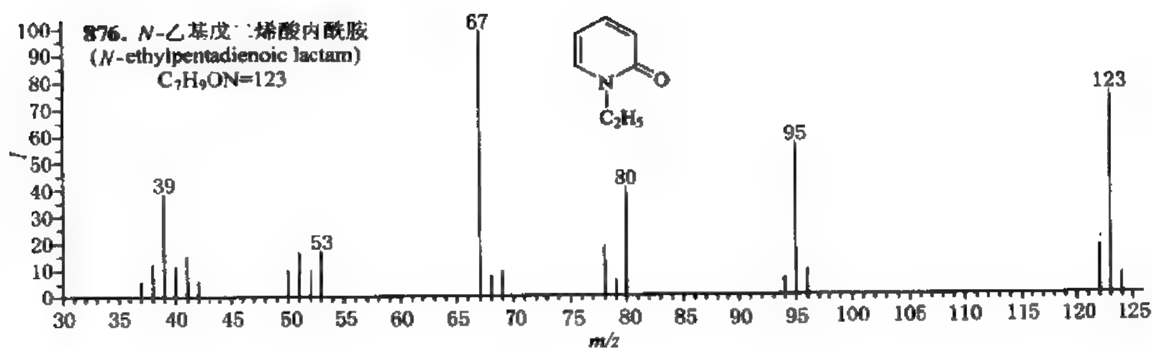
873. N,3-二甲基戊二烯酸内酰胺
(N,3-dimethylpentadienoic lactam)
$C_7H_9ON$=123
$CH_3$
N
O
$CH_3$
94
123
27
42
53
80
I
m/z

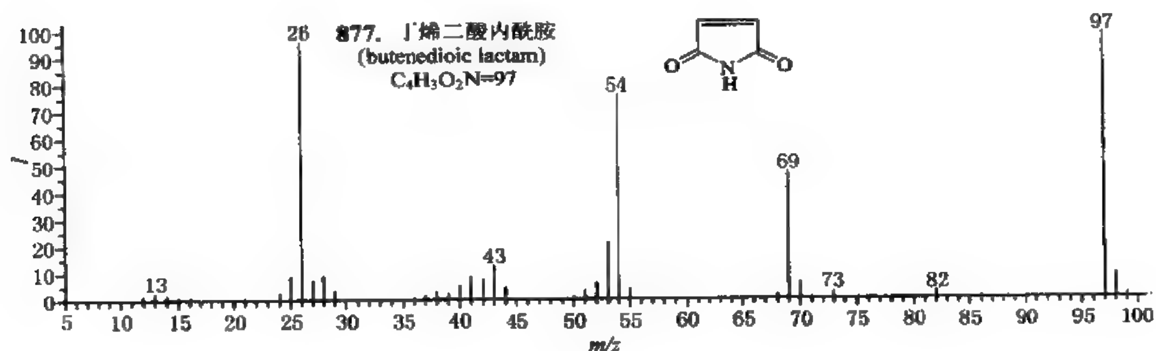



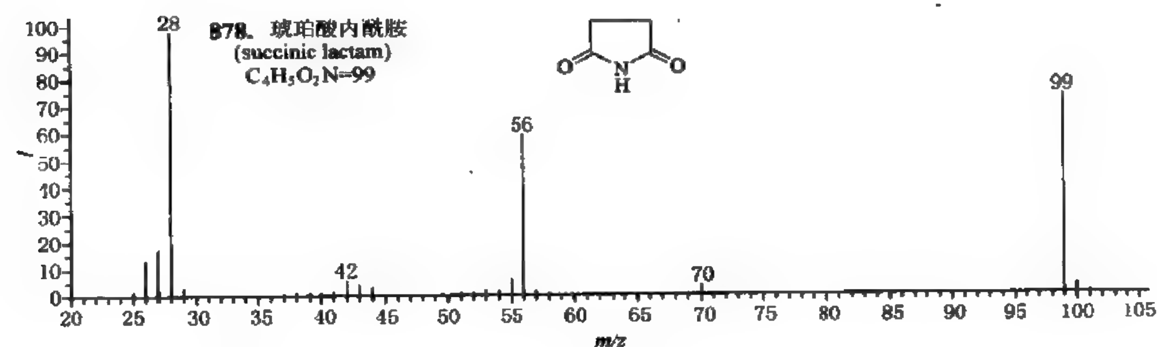
874. N,4-二甲基戊二烯酸内酰胺
(N,4-dimethylpentadienoic lactam)
$C_7H_9ON$=123
$CH_3$
N
O
$CH_3$
94
123
42
27
53
80
I
m/z

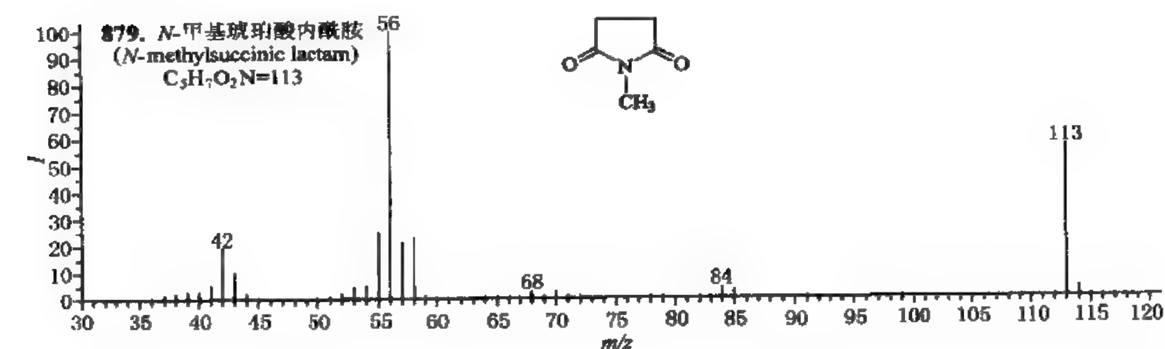



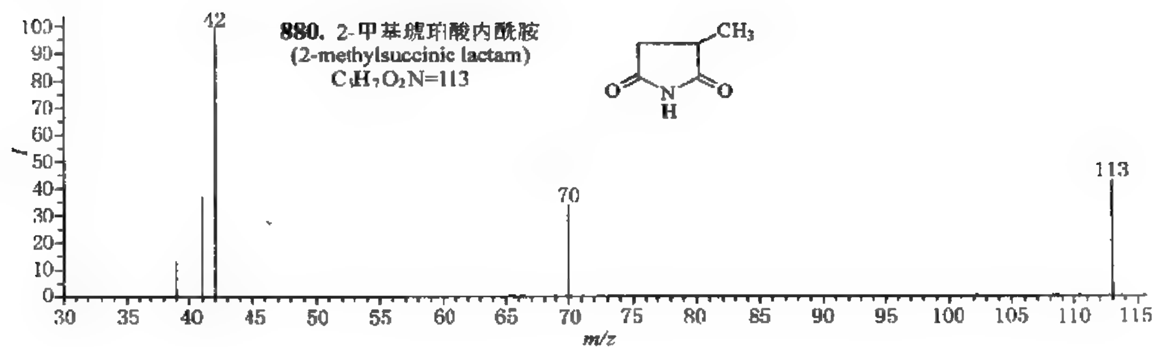
875. N,5-二甲基戊二烯酸内酰胺
(N,5-dimethylpentadienoic lactam)
$C_7H_9ON$=123
$CH_3$
N
O
$CH_3$
123
94
42
53
27
66
80
I
m/z

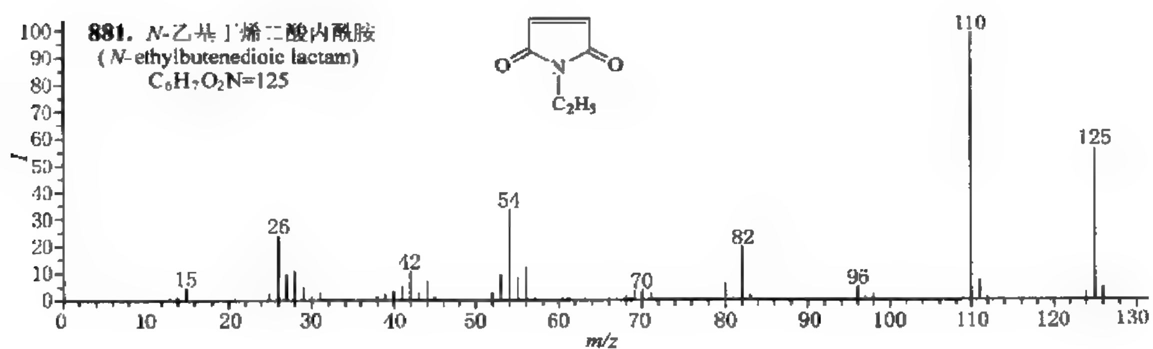

876. N-乙基戊二烯酸内酰胺
(N-ethylpentadienoic lactam)
C₇H₉ON=123
67
123
95
80
39
53
C₂H₅
m/z

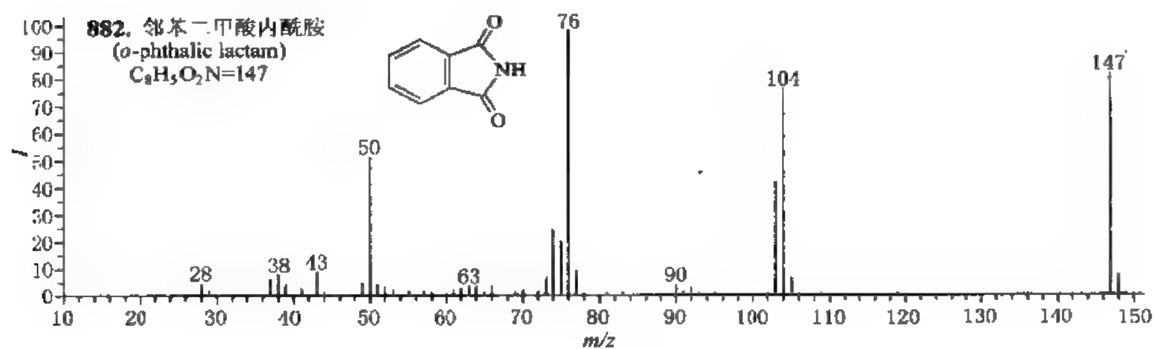

877. 丁烯二酸内酰胺
(butenedioic lactam)
C₄H₃O₂N=97
26
97
54
69
43
13
73
82
m/z

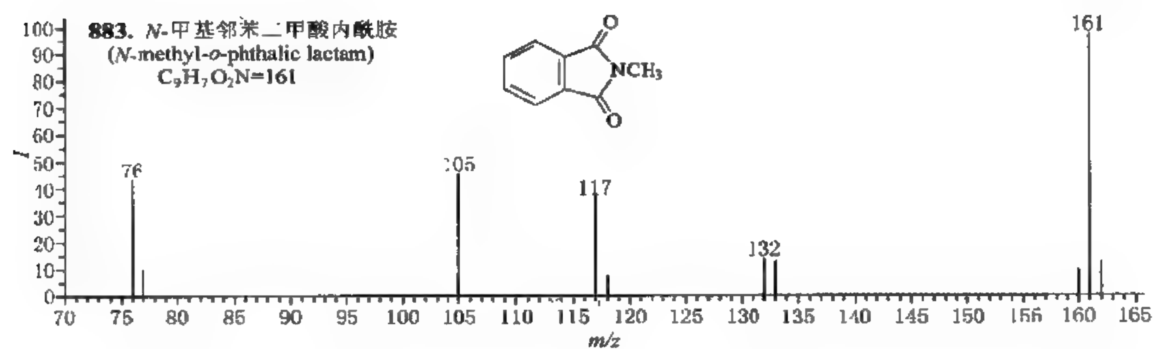

878. 琥珀酸内酰胺
(succinic lactam)
C₄H₅O₂N=99
28
99
56
42
70
m/z


879. N-甲基琥珀酸内酰胺
(N-methylsuccinic lactam)
C₅H₇O₂N=113
56
113
42
68
84
CH₃
m/z


880. 2-甲基琥珀酸内酰胺
(2-methylsuccinic lactam)
C5H7O2N=113
CH3
O
N
H
O
42
70
113
m/z
I

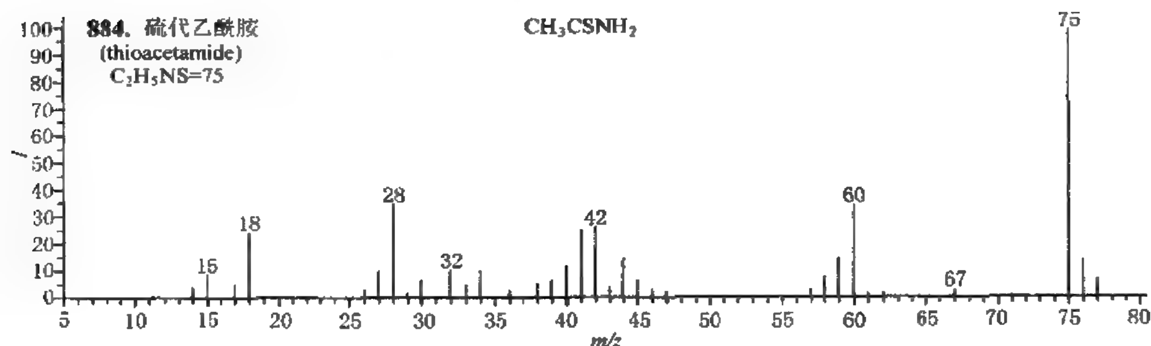

881. N-乙基丁烯二酸内酰胺
(N-ethylbutenedioic lactam)
C6H7O2N=125
O
N
O
C2H5
15
26
42
54
70
82
96
110
125
m/z
I


882. 邻苯二甲酸内酰胺
(o-phthalic lactam)
C8H5O2N=147
O
NH
O
28
38
43
50
63
76
90
104
147
m/z
I


883. N-甲基邻苯二甲酸内酰胺
(N-methyl-o-phthalic lactam)
C9H7O2N=161
O
NCH3
O
76
105
117
132
161
m/z
I

## 五、硫代酰胺类

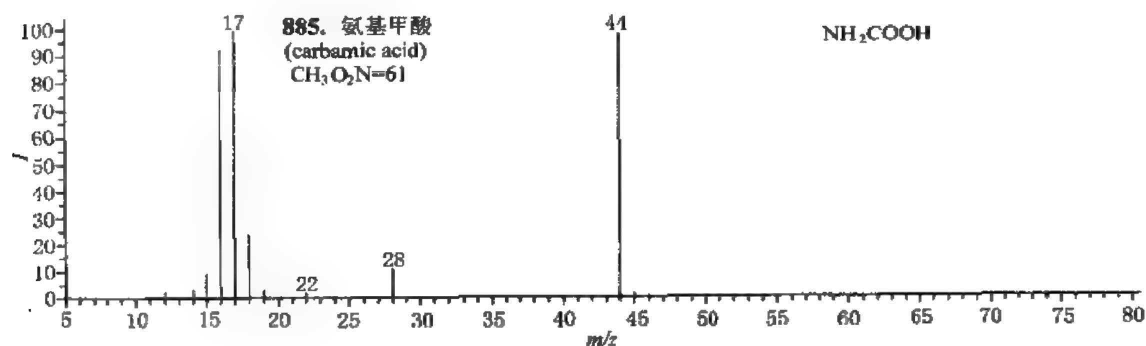
硫代乙酰胺（884）的主要裂解是失去甲基和失去氨基。

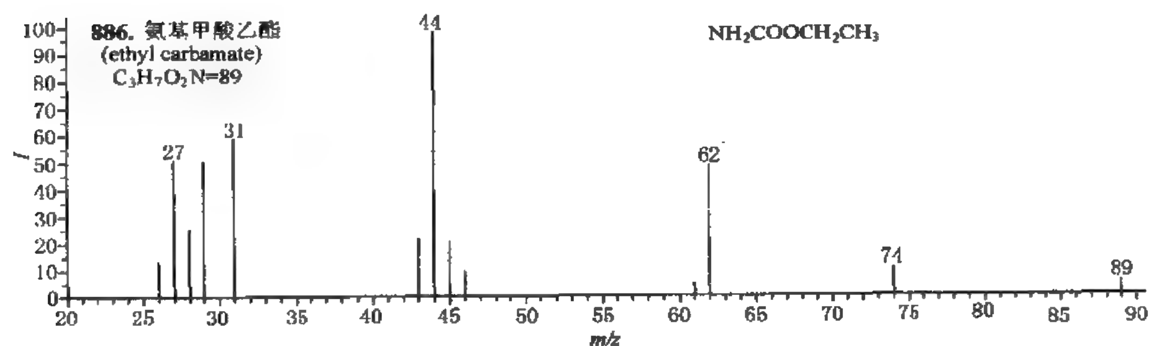



## 六、碳 酰 胺 类

（1）氨基甲酸（885）的裂解是失去羟基。

（2）氨基甲酸乙酯（886）的裂解有 $M-CH_3$，$M-C_2H_3$（麦氏重排离子 *m/z* 61 加质子）和 $M-OC_2H_5$。



# 第五节 酯 类

## 一、脂肪酸酯类

（1）甲酯 甲酸甲酯（887）的裂解途径是M－CO和M－CO－H。自乙酸甲酯（888）起，以上各甲酯均有M－$OCH_3$离子和M－烷基离子。自丁酸甲酯（891）起，以上各甲酯均有麦氏重排离子 *m/z* 74，并随着烷链的加长，离子$^+(CH_2)_nCOOCH_3$（$n=2$，6，10，14，18，22，26，30，34）变强。琥珀酸单甲酯（913）的主要碎片离子是M－$OCH_3$离子，3-甲基-2,6-庚二烯酸甲酯（914）的离子 *m/z* 100和 *m/z* 55都是重排产物，三氯乙酸甲酯（915）的主要碎片离子是M－Cl，M－$COOCH_3$，M－$COOCH_3$－Cl和$^+COOCH_3$离子。

（2）乙酯 甲酸乙酯（916）的主要裂解是M－CO，M－CO－H和M－CO－$CH_3$，乙酸乙酯（917）的主要裂解是M－$CH_3$和M－$OC_2H_5$，长链羧酸乙酯（918～923）都有麦氏重排离子 *m/z* 88，M－$OC_2H_5$和较强的$^+(CH_2)_nCOOC_2H_5$（$n=2$，6，10，14…）离子。

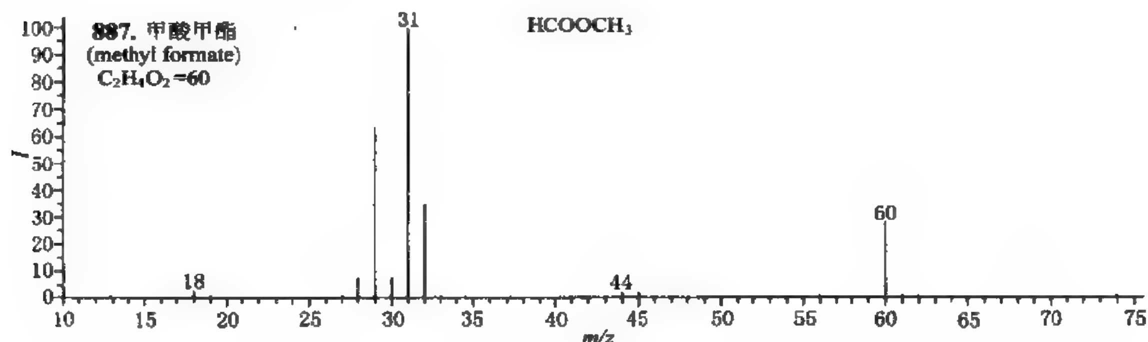
（3）二甲酯 草酸二甲酯（924）的主要裂解是分子离子的对半裂解，其他二酸二甲酯（925～929）都有M－$OCH_3$和$^+COOCH_3$离子，而分子离子很弱或不出现。胶酸二甲酯（927）以上的化合物都有麦氏重排离子 *m/z* 74。

（4）二乙酯 草酸二乙酯（930）的主要裂解也是分子离子的对半裂解，但要重排氢原子。丙二酸以上的二酸二乙酯（931～934）的主要裂解都是M－$OC_2H_5$和再失一氧化碳。

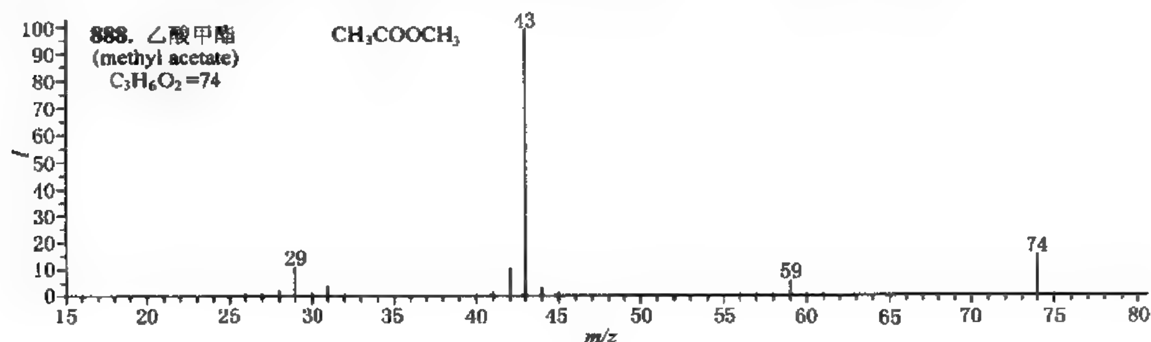
（5）丙酯 甲酸丙酯类（935～938）的裂解都是失一氧化碳和氢原子，失一氧化碳后产物是相应的醇，然后按醇的裂解。丁酸丙酯的主要离子是M－$OC_3H_7$和丙基离子，离子 *m/z* 89可能有 $C_3H_7C(=\overset{+}{O}H)OH$ 的结构。

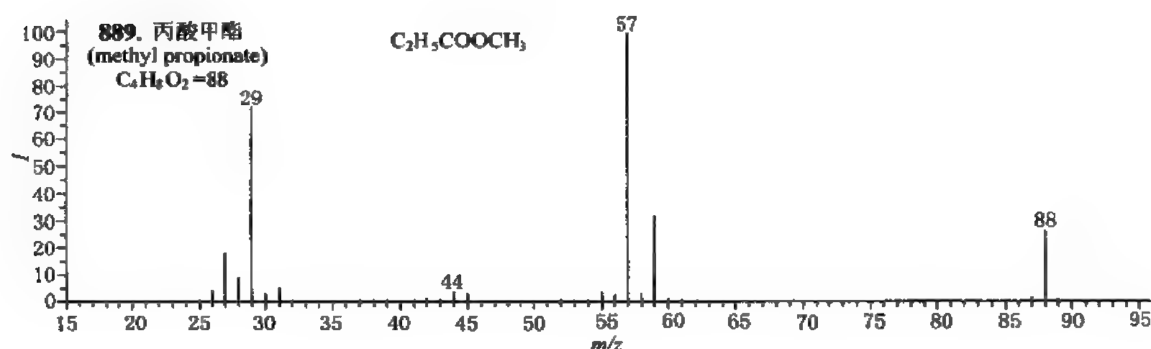
（6）丁酯 甲酸丁酯类（939～942）仍然是失去一氧化碳和氢原子，失去一氧化碳后生成的丁醇再按丁醇的裂解方式裂解，例如失水和失$C_3H_7$或其他烷基。甲酸叔丁酯（942）一步失去一氧化碳和甲基，和叔丁醇一样，失一氧化碳的离子没有出现，而是直接得离子 *m/z* 59和 *m/z* 57。

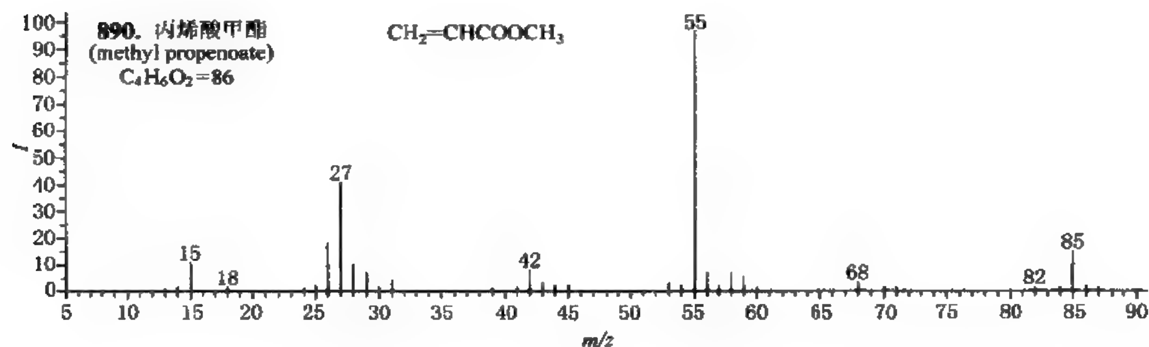
（7）戊酯 甲酸戊酯类（943～945）有三条裂解途径：① 失一氧化碳再失烷基得离子 *m/z* 31或 *m/z* 45；② 失甲酸再失甲基得离子 *m/z* 70和 *m/z* 55；③ 失甲酸后得到的1-戊烯能进行麦氏重排裂解失去乙烯分别得离子 *m/z* 70和 *m/z* 42。

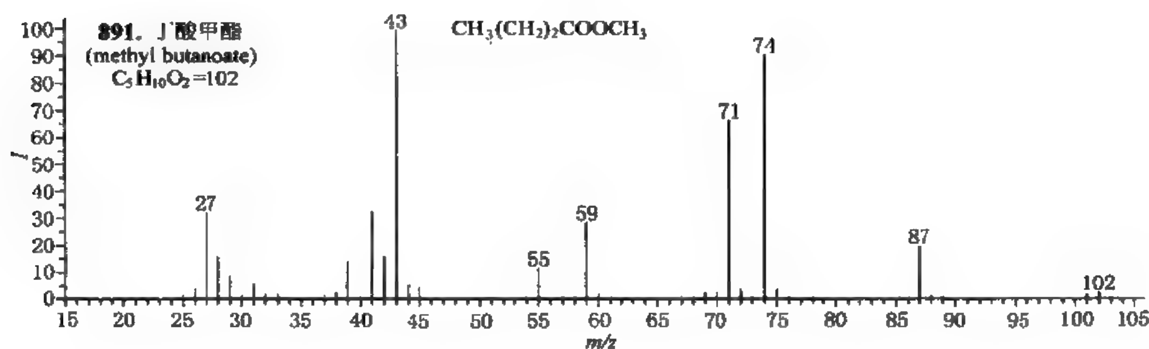


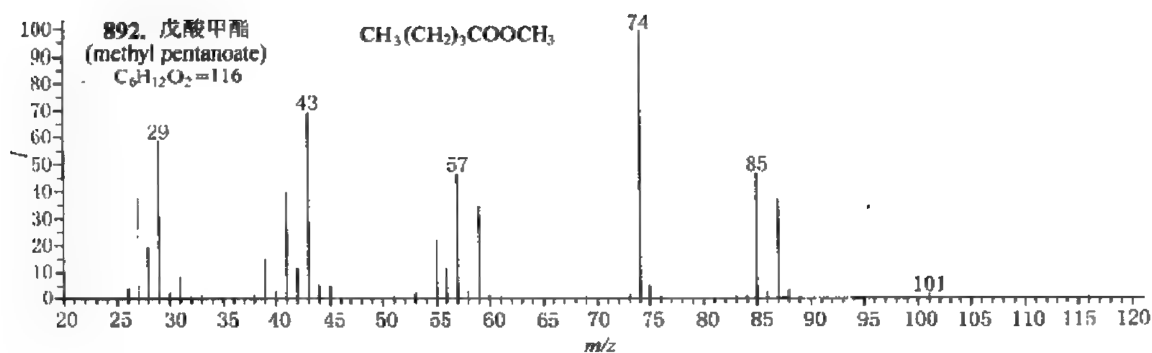
(8) 己酯　与甲酸戊酯(943)的裂解方式一样，甲酸己酯(946)也有三条裂解途径：① 得离子 $m/z$ 31；② 得离子 $m/z$ 84 和 $m/z$ 69；③ 得离子 $m/z$ 84 和 $m/z$ 56。



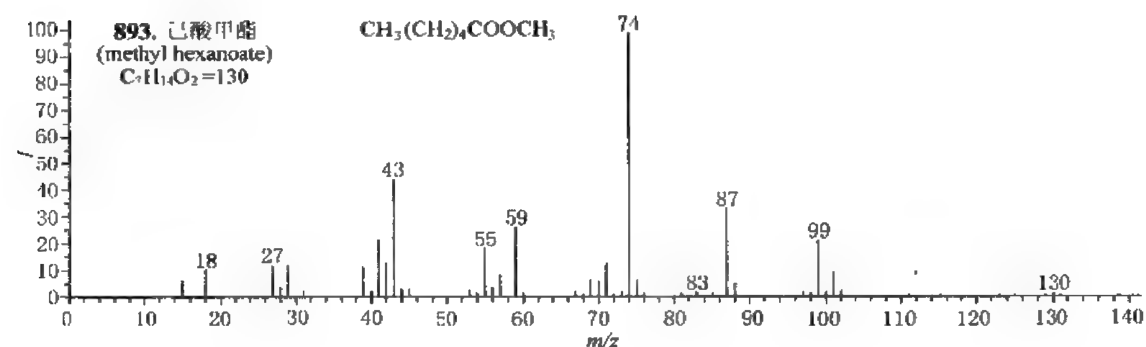



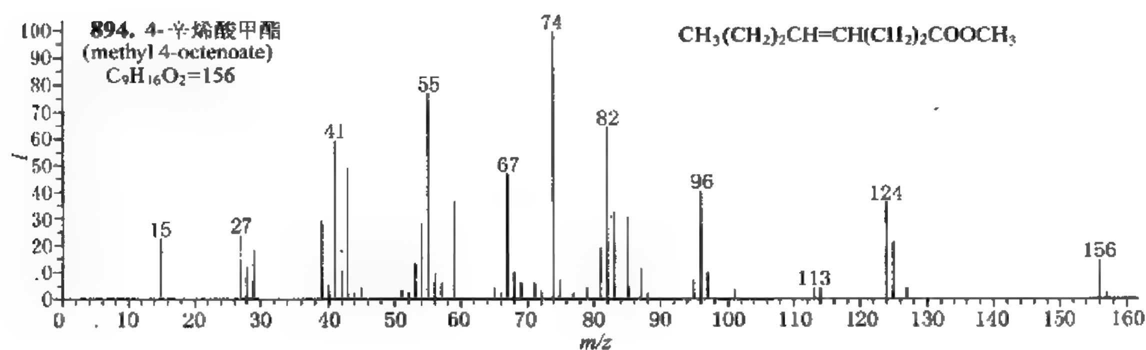





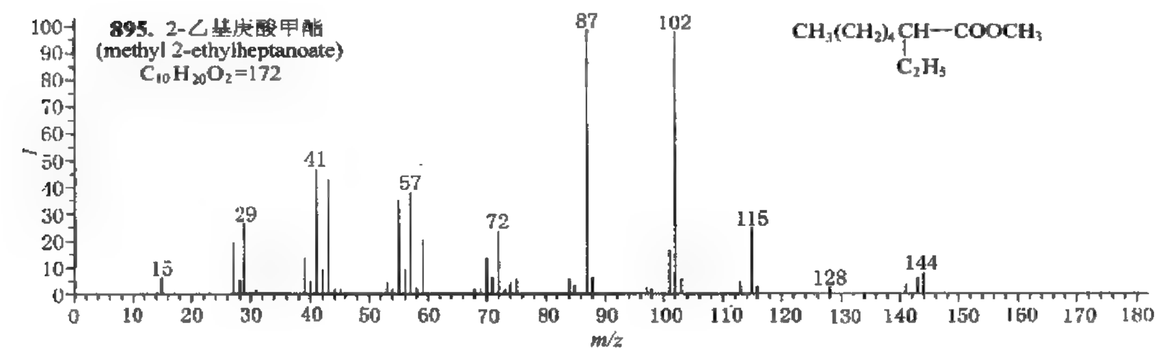
892. 戊酸甲酯
(methyl pentanoate)
$C_6H_{12}O_2$=116
$CH_3(CH_2)_3COOCH_3$
74
43
29
57
85
101
I
m/z

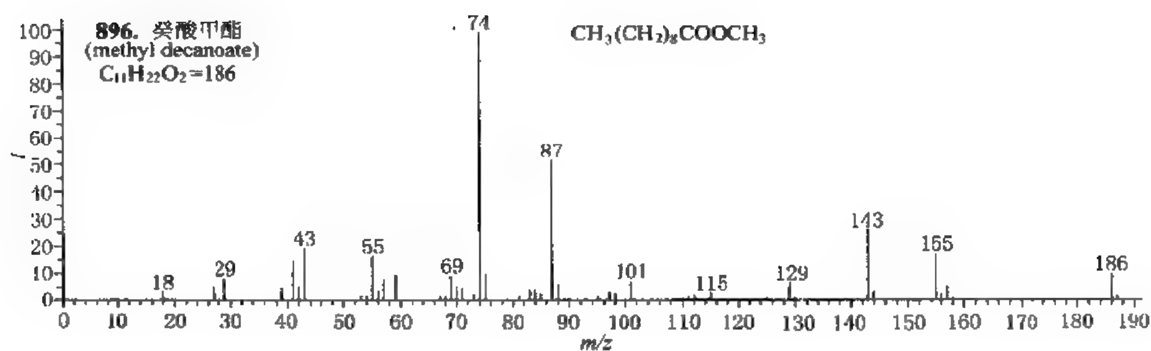
893. 己酸甲酯
(methyl hexanoate)
$C_7H_{14}O_2$=130
$CH_3(CH_2)_4COOCH_3$
74
43
87
59
99
55
18
27
83
130
I
m/z

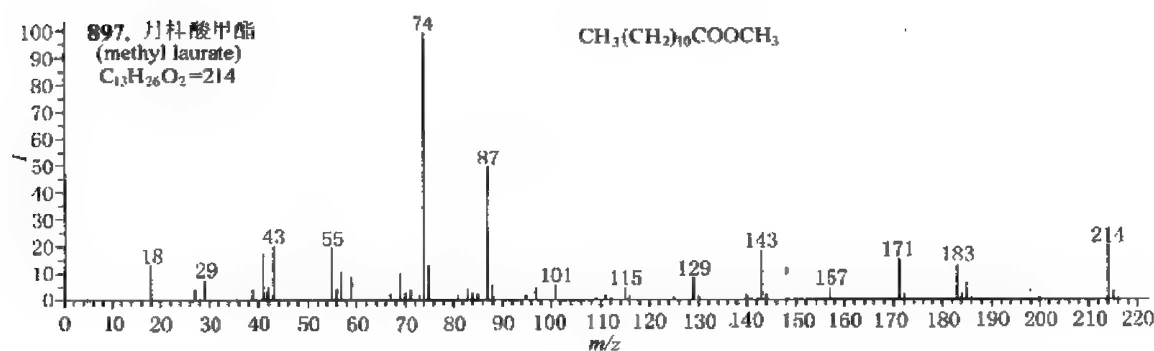



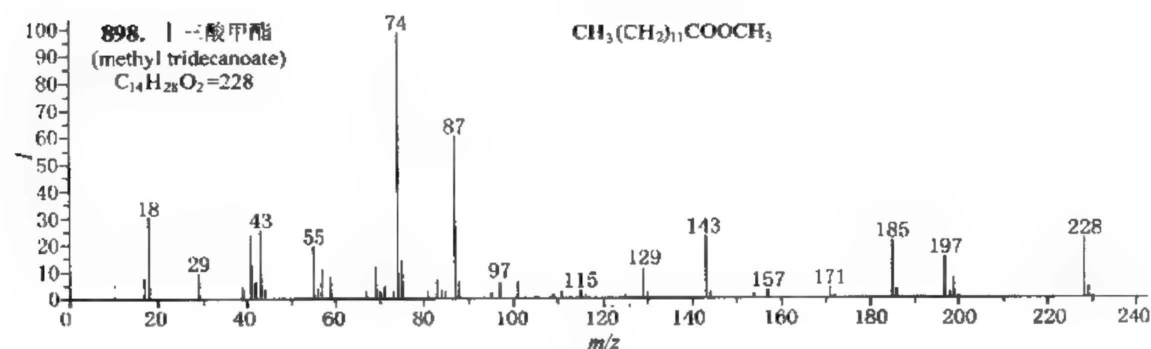
894. 4-辛烯酸甲酯
(methyl 4-octenoate)
$C_9H_{16}O_2$=156
$CH_3(CH_2)_2CH{=}CH(CH_2)_2COOCH_3$
74
55
82
41
67
96
124
15
27
156
113
I
m/z

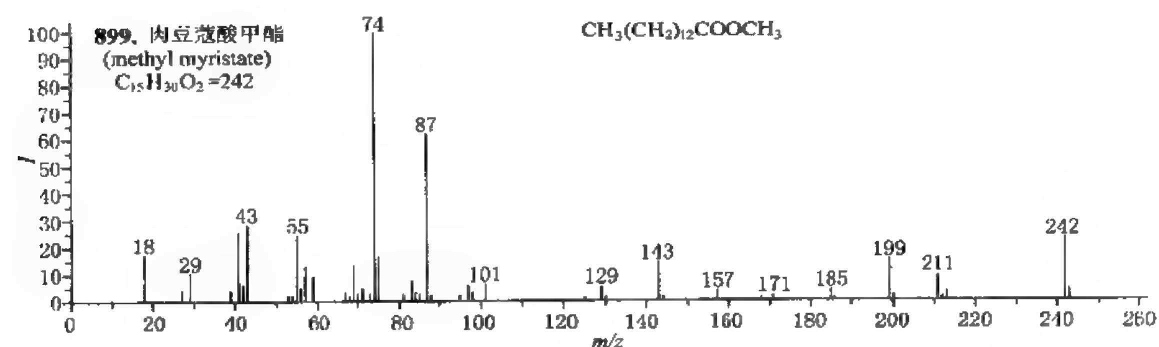



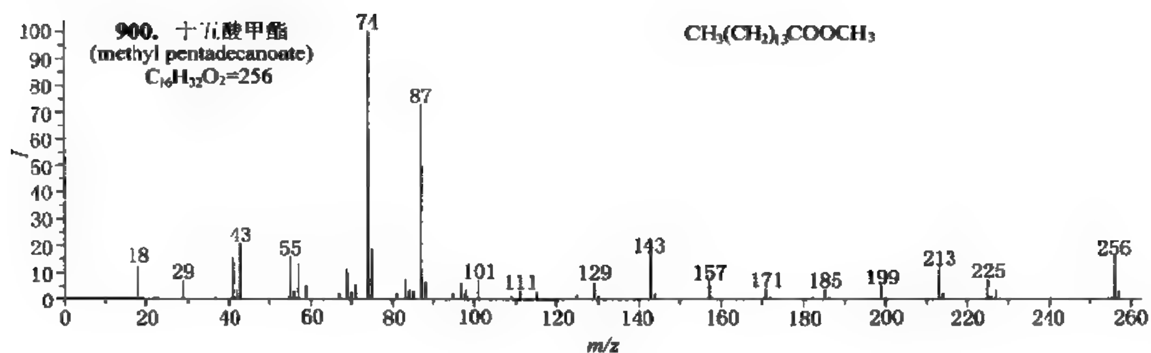
895. 2-乙基庚酸甲酯
(methyl 2-ethylheptanoate)
$C_{10}H_{20}O_2$=172
$CH_3(CH_2)_4CH(C_2H_5)COOCH_3$
87
102
41
57
115
72
29
15
128
144
I
m/z


896. 癸酸甲酯
(methyl decanoate)
$C_{11}H_{22}O_2$=186
$CH_3(CH_2)_8COOCH_3$
I
m/z
18 29 43 55 69 74 87 101 115 129 143 155 186

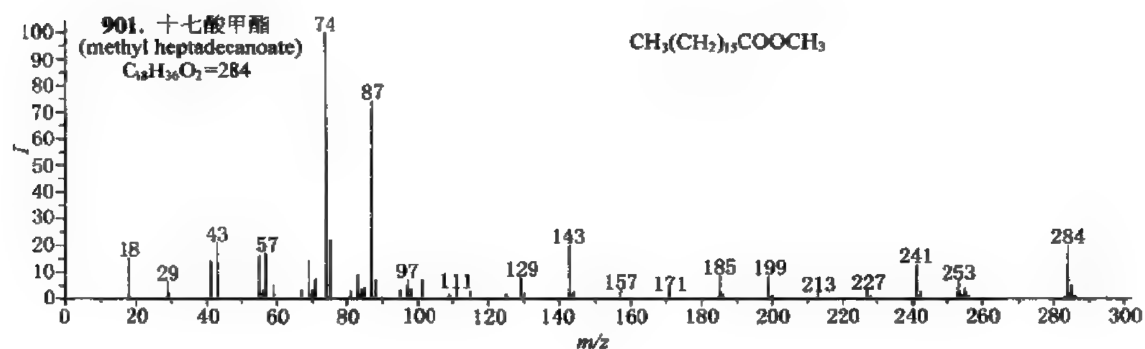

897. 月桂酸甲酯
(methyl laurate)
$C_{13}H_{26}O_2$=214
$CH_3(CH_2)_{10}COOCH_3$
I
m/z
18 29 43 55 74 87 101 115 129 143 157 171 183 214


898. 十三酸甲酯
(methyl tridecanoate)
$C_{14}H_{28}O_2$=228
$CH_3(CH_2)_{11}COOCH_3$
I
m/z
18 29 43 55 74 87 97 115 129 143 157 171 185 197 228

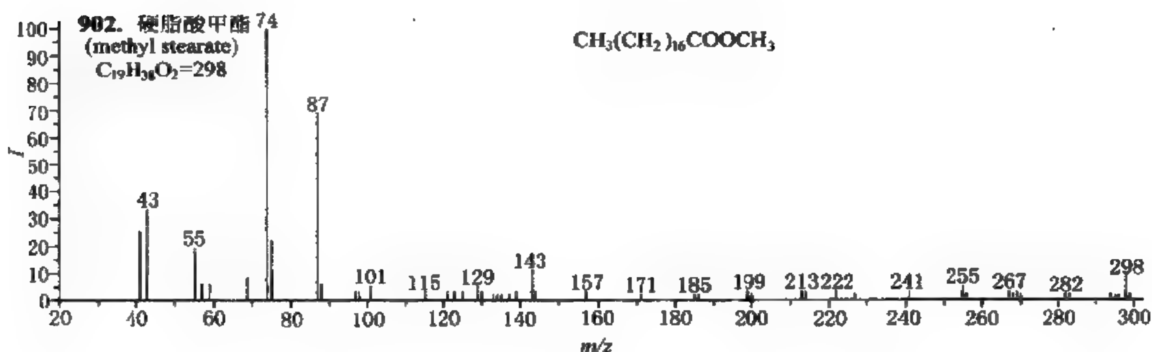

899. 肉豆蔻酸甲酯
(methyl myristate)
$C_{15}H_{30}O_2$=242
$CH_3(CH_2)_{12}COOCH_3$
I
m/z
18 29 43 55 74 87 101 129 143 157 171 185 199 211 242



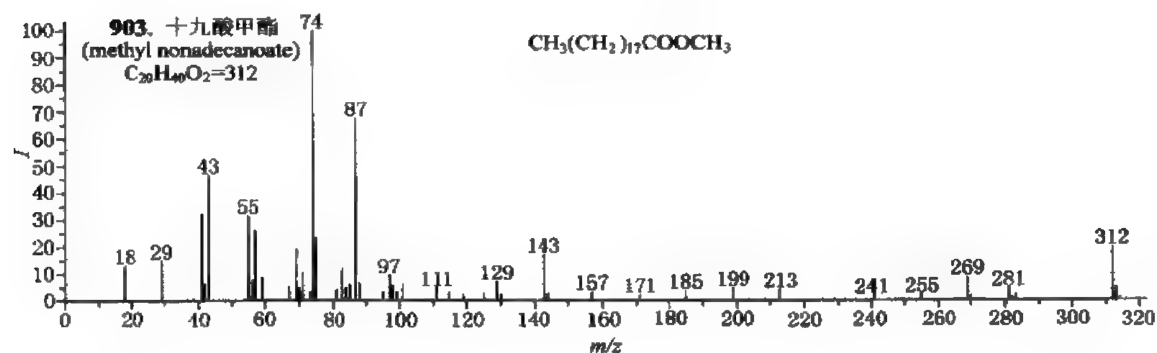
900. 十五酸甲酯
(methyl pentadecanoate)
$C_{16}H_{32}O_2$=256
$CH_3(CH_2)_{13}COOCH_3$
74
87
18
29
43
55
101
111
129
143
157
171
185
199
213
225
256
I
m/z

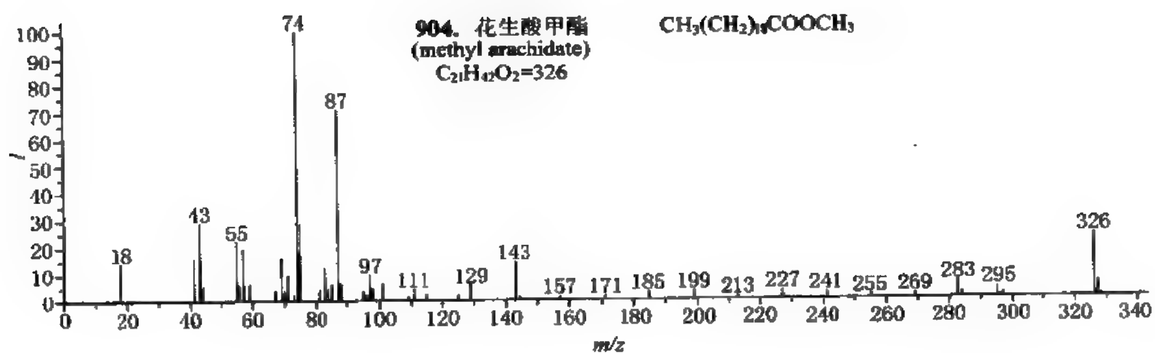
901. 十七酸甲酯
(methyl heptadecanoate)
$C_{18}H_{36}O_2$=284
$CH_3(CH_2)_{15}COOCH_3$
74
87
18
29
43
57
97
111
129
143
157
171
185
199
213
227
241
253
284
I
m/z

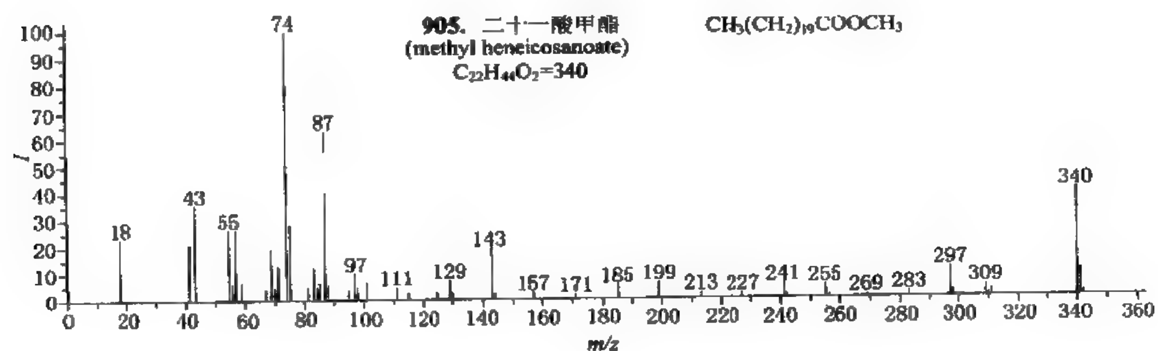



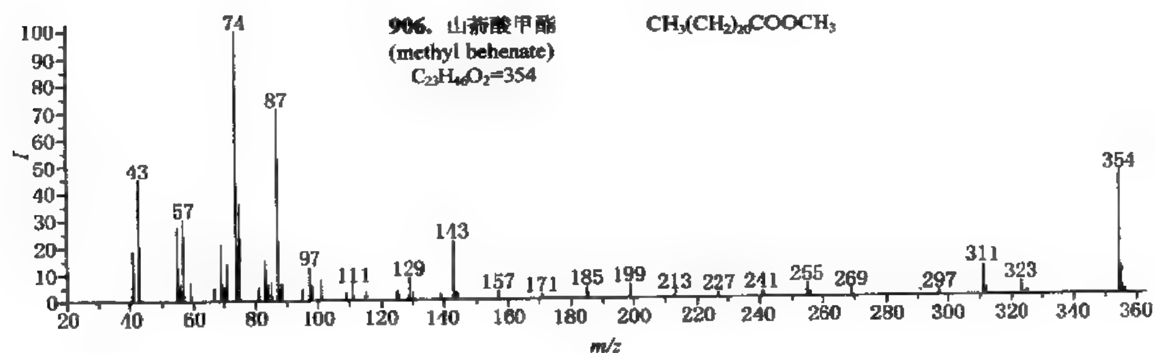
902. 硬脂酸甲酯
(methyl stearate)
$C_{19}H_{38}O_2$=298
$CH_3(CH_2)_{16}COOCH_3$
74
87
43
55
101
115
129
143
157
171
185
199
213
222
241
255
267
282
298
I
m/z

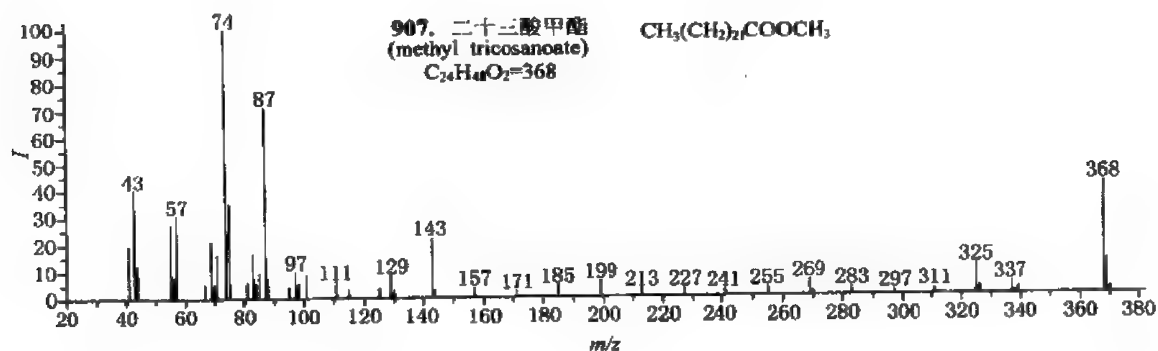



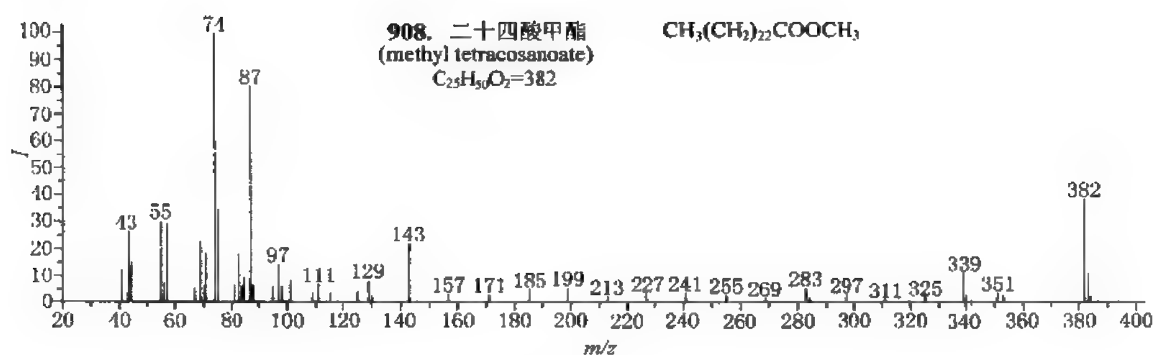
903. 十九酸甲酯
(methyl nonadecanoate)
$C_{20}H_{40}O_2$=312
$CH_3(CH_2)_{17}COOCH_3$
74
87
43
55
18
29
97
111
129
143
157
171
185
199
213
241
255
269
281
312
I
m/z

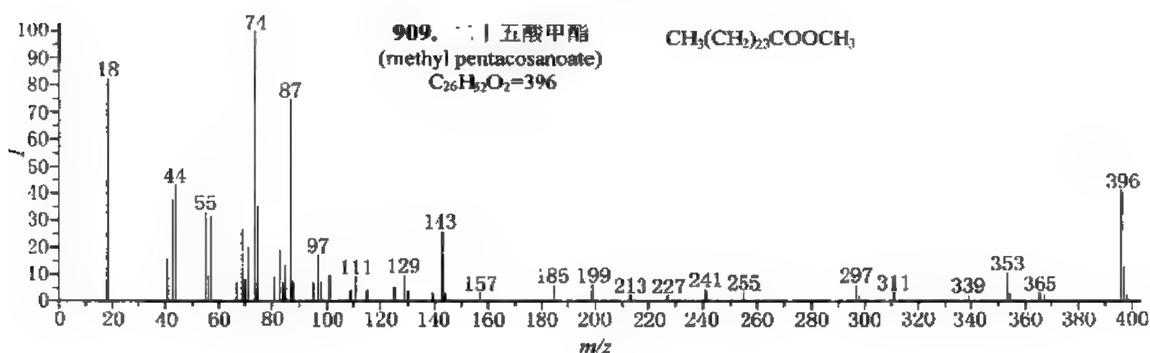

904. 花生酸甲酯
(methyl arachidate)
$C_{21}H_{42}O_2$=326
$CH_3(CH_2)_{18}COOCH_3$
74
87
43
55
18
97
111
129
143
157 171 185 199 213 227 241 255 269 283 295
326
I
m/z

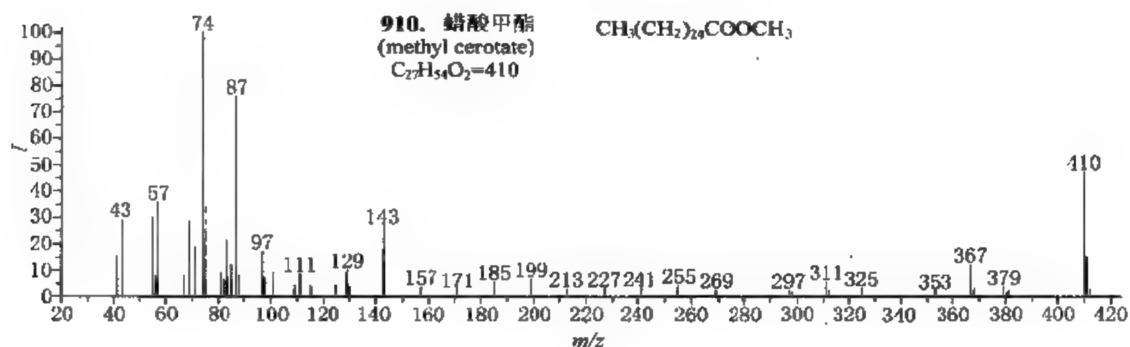

905. 二十一酸甲酯
(methyl heneicosanoate)
$C_{22}H_{44}O_2$=340
$CH_3(CH_2)_{19}COOCH_3$
74
87
43
55
18
97
111
129
143
157 171 185 199 213 227 241 255 269 283
297
309
340
I
m/z

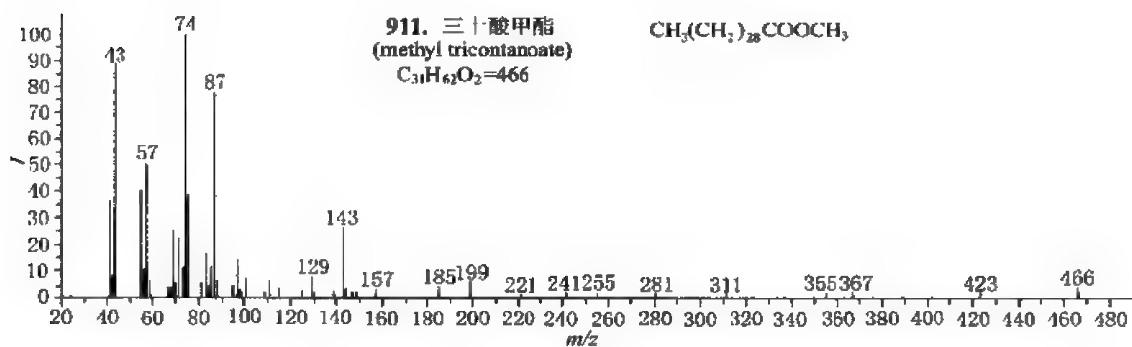

906. 山萮酸甲酯
(methyl behenate)
$C_{23}H_{46}O_2$=354
$CH_3(CH_2)_{20}COOCH_3$
74
87
43
57
97
111
129
143
157 171 185 199 213 227 241 255 269
297
311
323
354
I
m/z

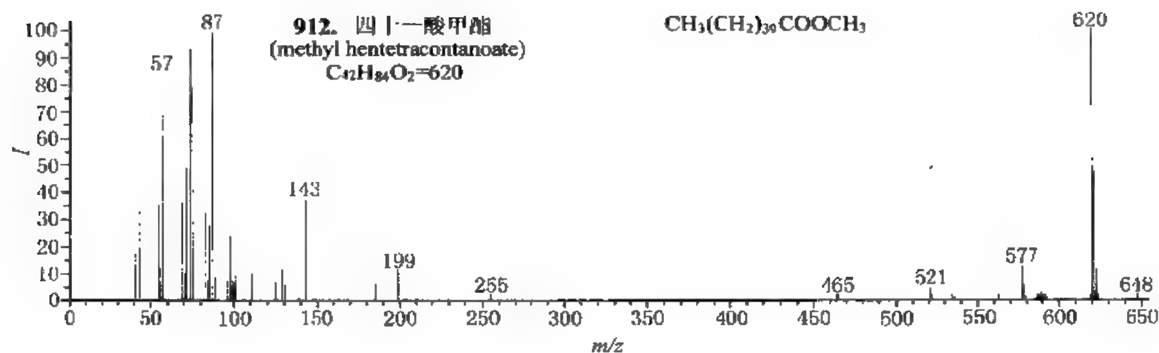

907. 二十三酸甲酯
(methyl tricosanoate)
$C_{24}H_{48}O_2$=368
$CH_3(CH_2)_{21}COOCH_3$
74
87
43
57
97
111
129
143
157 171 185 199 213 227 241 255 269 283 297 311
325
337
368
I
m/z


908. 二十四酸甲酯
(methyl tetracosanoate)
$C_{25}H_{50}O_2$=382
$CH_3(CH_2)_{22}COOCH_3$
74 87 43 55 97 111 129 143 157 171 185 199 213 227 241 255 269 283 297 311 325 339 351 382
I
m/z

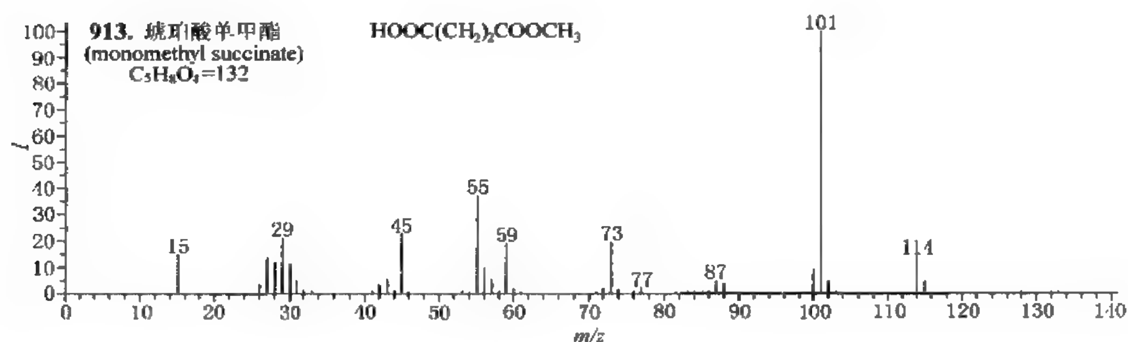

909. 二十五酸甲酯
(methyl pentacosanoate)
$C_{26}H_{52}O_2$=396
$CH_3(CH_2)_{23}COOCH_3$
74 18 87 44 55 143 97 111 129 157 185 199 213 227 241 255 297 311 339 353 365 396
I
m/z


910. 蜡酸甲酯
(methyl cerotate)
$C_{27}H_{54}O_2$=410
$CH_3(CH_2)_{24}COOCH_3$
74 87 43 57 143 97 111 129 157 171 185 199 213 227 241 255 269 297 311 325 353 367 379 410
I
m/z

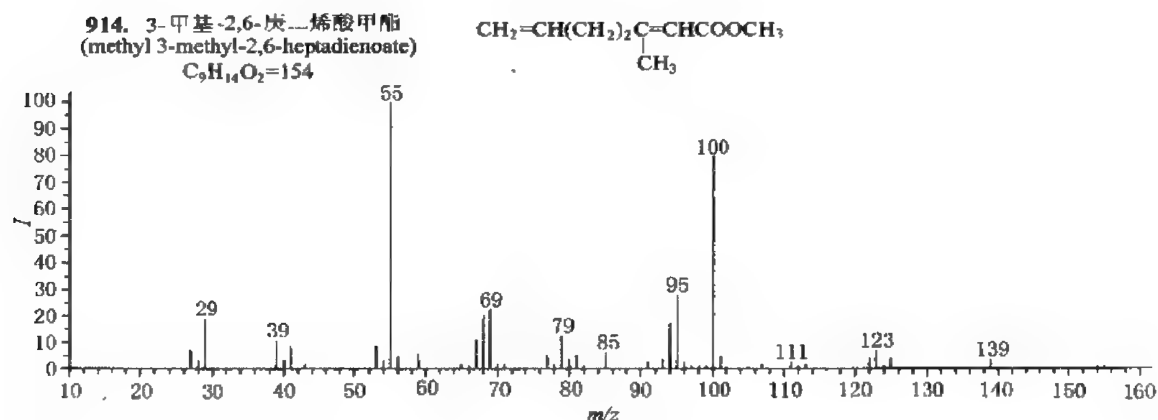

911. 三十酸甲酯
(methyl tricontanoate)
$C_{31}H_{62}O_2$=466
$CH_3(CH_2)_{28}COOCH_3$
74 43 87 57 143 129 157 185 199 221 241 255 281 311 355 367 423 466
I
m/z



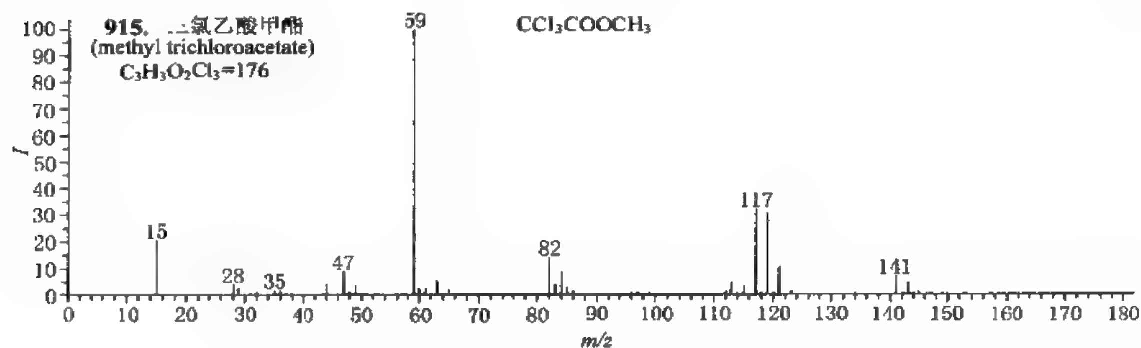
912. 四十一酸甲酯
(methyl hentetracontanoate)
$C_{42}H_{84}O_2$=620
$CH_3(CH_2)_{39}COOCH_3$
87
57
143
199
255
465
521
577
620
618
I
m/z

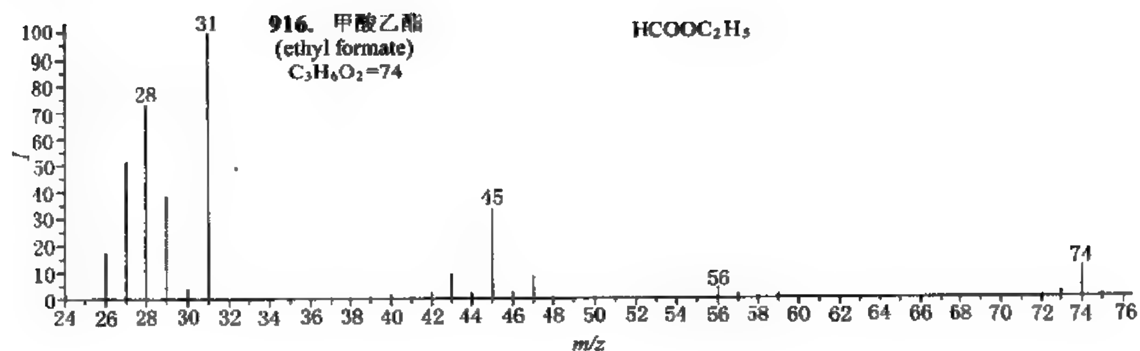
913. 琥珀酸单甲酯
(monomethyl succinate)
$C_5H_8O_4$=132
$HOOC(CH_2)_2COOCH_3$
101
55
15
29
45
59
73
77
87
114
I
m/z

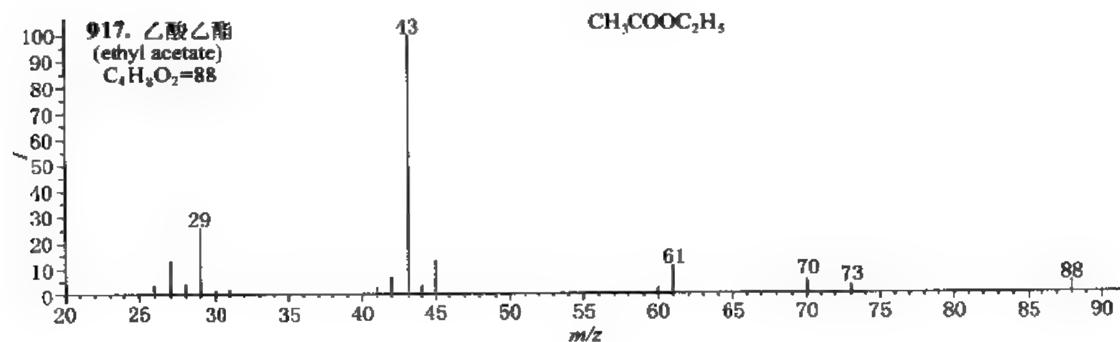
914. 3-甲基-2,6-庚二烯酸甲酯
(methyl 3-methyl-2,6-heptadienoate)
$C_9H_{14}O_2$=154
$CH_2$=CH$(CH_2)_2$C=CHCOOCH$_3$
$CH_3$
55
100
29
39
69
79
85
95
111
123
139
I
m/z

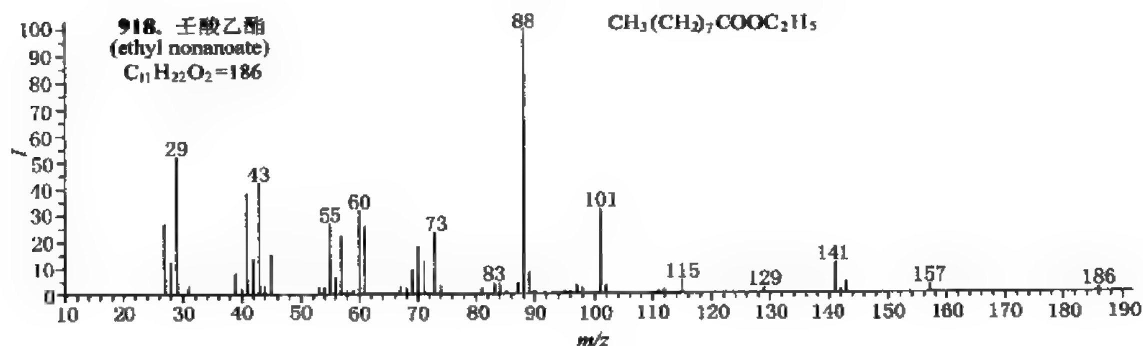
915. 三氯乙酸甲酯
(methyl trichloroacetate)
$C_3H_3O_2Cl_3$=176
$CCl_3COOCH_3$
59
15
28
35
47
82
117
141
I
m/z



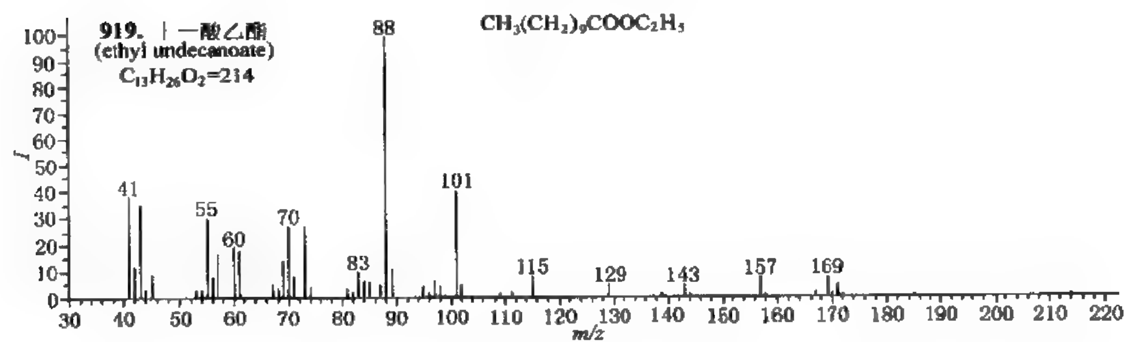
916. 甲酸乙酯
(ethyl formate)
$C_3H_6O_2$=74
$HCOOC_2H_5$
I
m/z

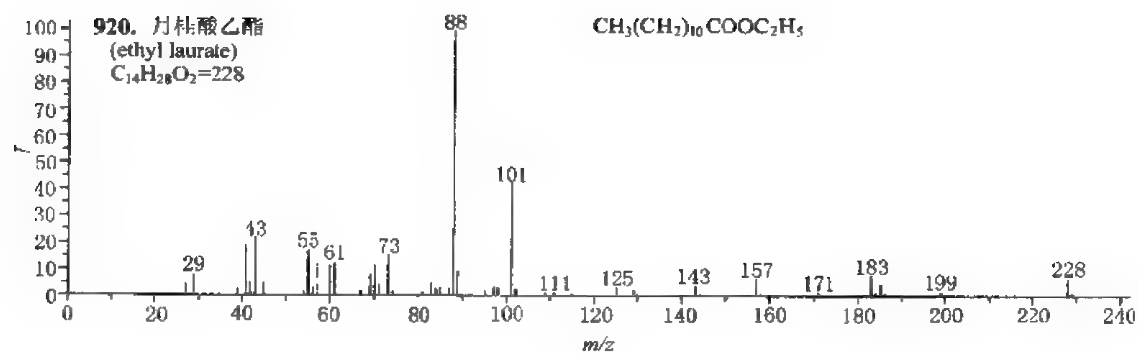
917. 乙酸乙酯
(ethyl acetate)
$C_4H_8O_2$=88
$CH_3COOC_2H_5$
I
m/z

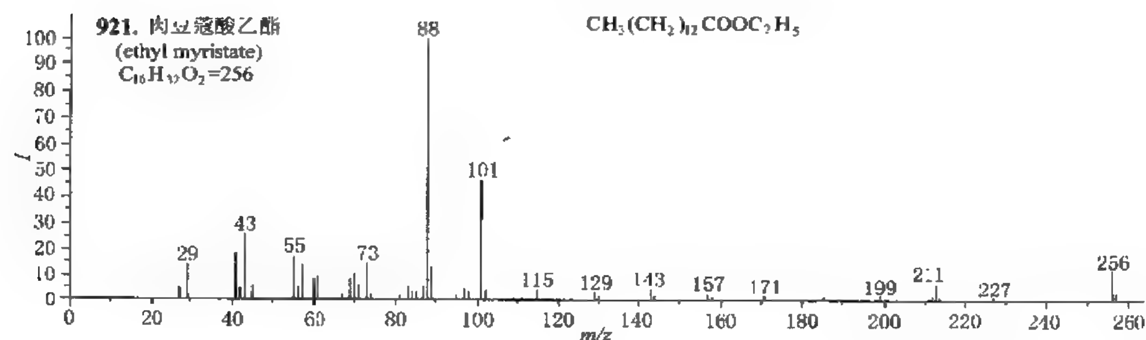



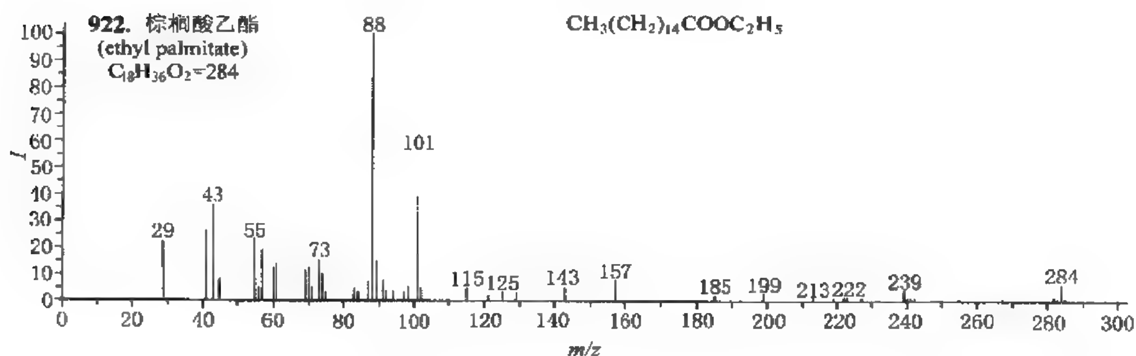
918. 壬酸乙酯
(ethyl nonanoate)
$C_{11}H_{22}O_2$=186
$CH_3(CH_2)_7COOC_2H_5$
I
m/z

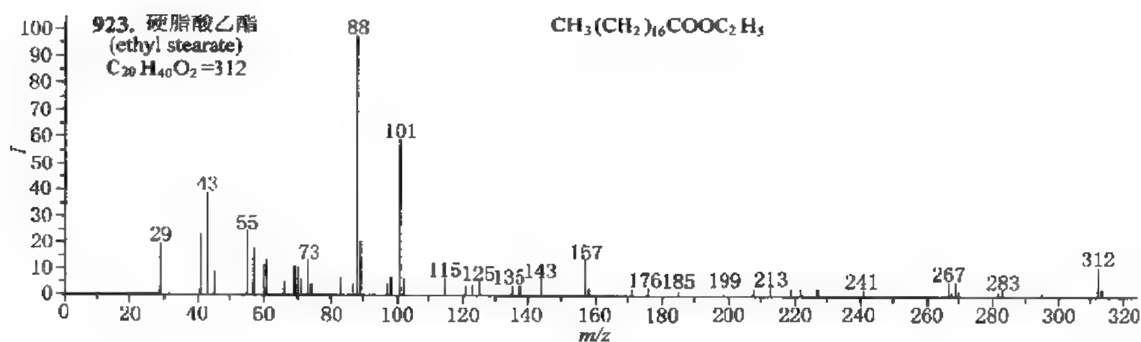



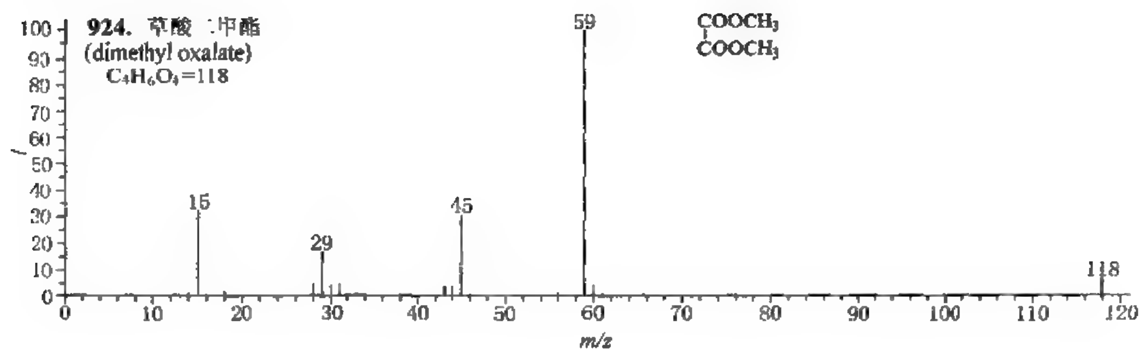
919. 十一酸乙酯
(ethyl undecanoate)
$C_{13}H_{26}O_2$=214
$CH_3(CH_2)_9COOC_2H_5$
I
m/z

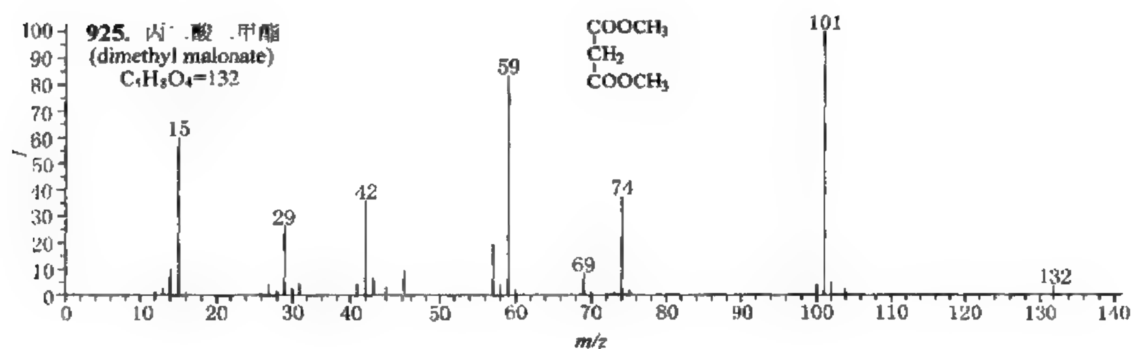

920. 月桂酸乙酯
(ethyl laurate)
$C_{14}H_{28}O_2$=228
$CH_3(CH_2)_{10}COOC_2H_5$
88
101
29
43
55
61
73
111
125
143
157
171
183
199
228
I
m/z

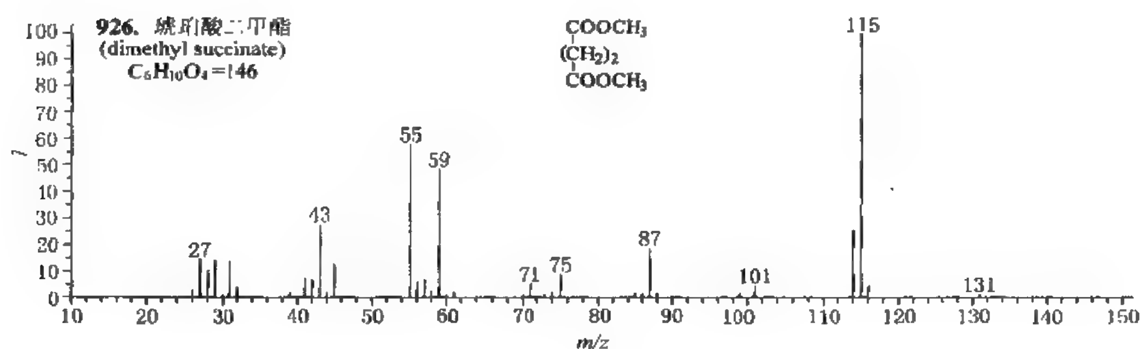

921. 肉豆蔻酸乙酯
(ethyl myristate)
$C_{16}H_{32}O_2$=256
$CH_3(CH_2)_{12}COOC_2H_5$
88
101
29
43
55
73
115
129
143
157
171
199
211
227
256
I
m/z

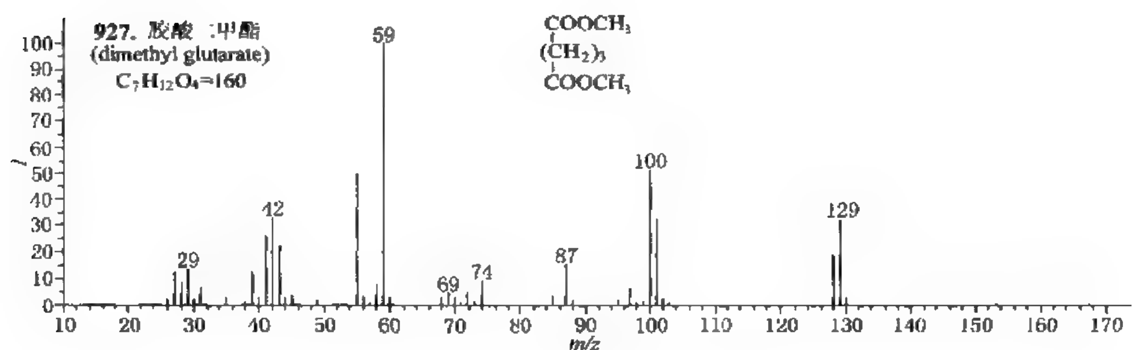

922. 棕榈酸乙酯
(ethyl palmitate)
$C_{18}H_{36}O_2$=284
$CH_3(CH_2)_{14}COOC_2H_5$
88
101
29
43
55
73
115
125
143
157
185
199
213
222
239
284
I
m/z

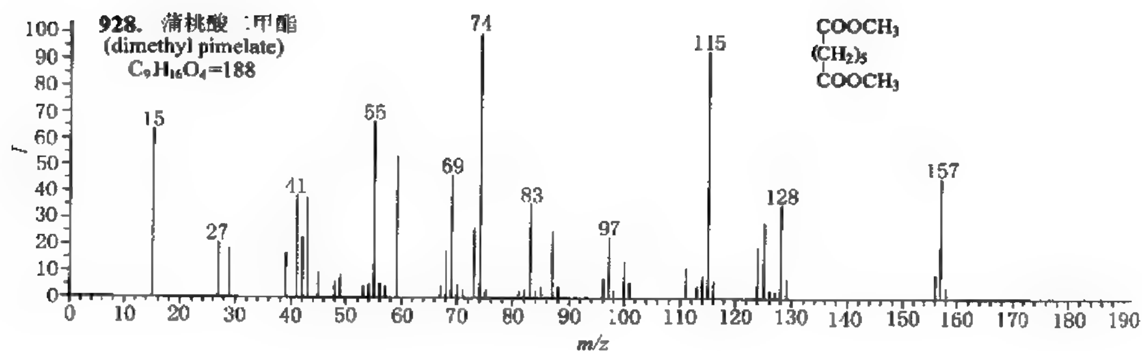

923. 硬脂酸乙酯
(ethyl stearate)
$C_{20}H_{40}O_2$=312
$CH_3(CH_2)_{16}COOC_2H_5$
88
101
29
43
55
73
115
125
135
143
157
176
185
199
213
241
267
283
312
I
m/z

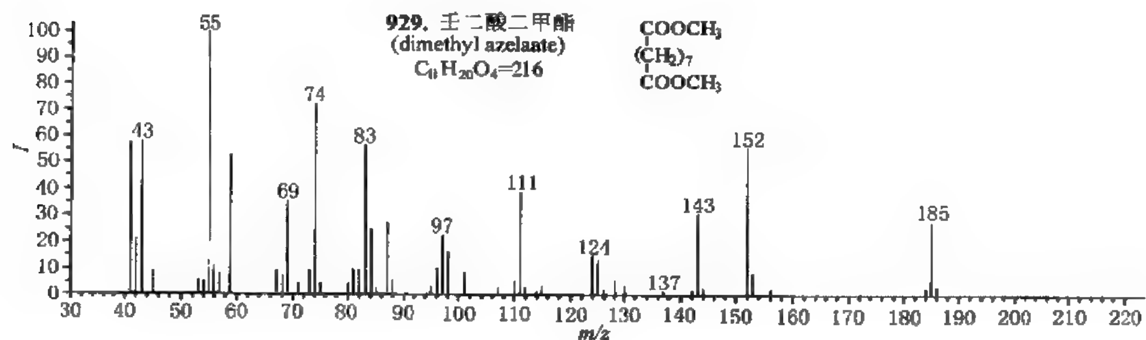

924. 草酸二甲酯
(dimethyl oxalate)
$C_4H_6O_4$=118
$COOCH_3$
$COOCH_3$
59
15
29
45
118
I
m/z

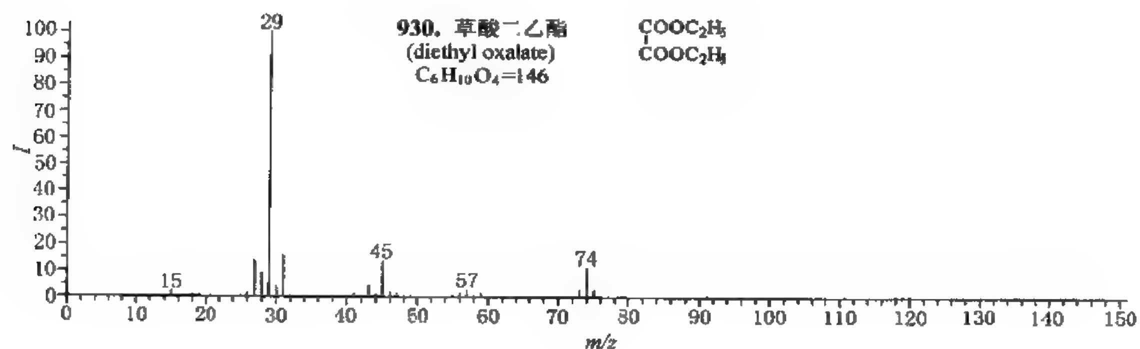

925. 丙二酸二甲酯
(dimethyl malonate)
$C_5H_8O_4$=132
$COOCH_3$
$CH_2$
$COOCH_3$
101
59
15
42
29
74
69
132
I
m/z

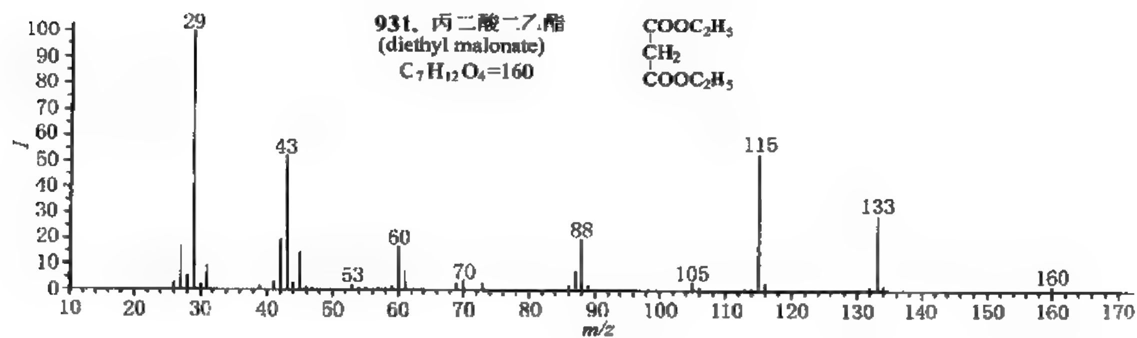

926. 琥珀酸二甲酯
(dimethyl succinate)
$C_6H_{10}O_4$=146
$COOCH_3$
$(CH_2)_2$
$COOCH_3$
115
55
59
43
27
87
71
75
101
131
I
m/z

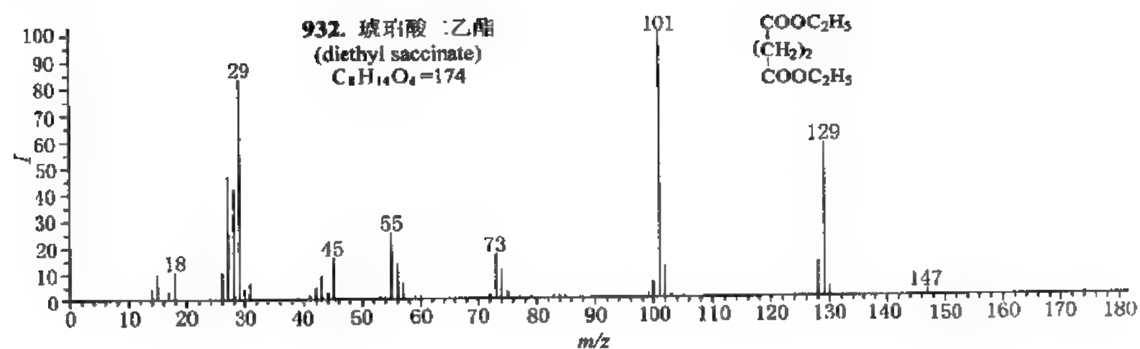

927. 戊二酸二甲酯
(dimethyl glutarate)
$C_7H_{12}O_4$=160
$COOCH_3$
$(CH_2)_3$
$COOCH_3$
59
100
42
129
29
87
69
74
I
m/z

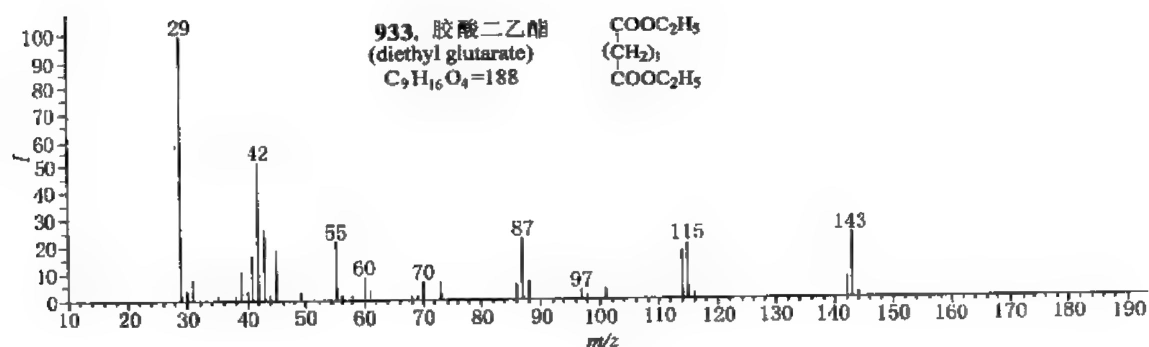

928. 蒲桃酸二甲酯
(dimethyl pimelate)
$C_9H_{16}O_4$=188
$COOCH_3$
$(CH_2)_5$
$COOCH_3$
15
27
41
55
69
74
83
97
115
128
157
I
m/z

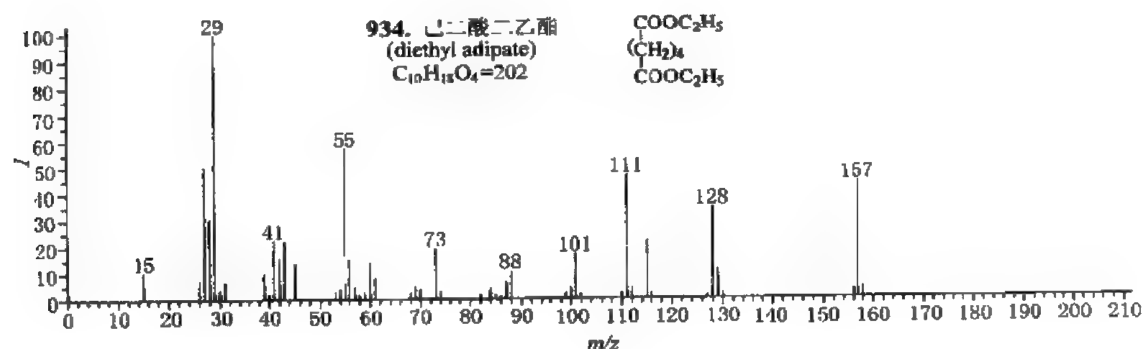

929. 壬二酸二甲酯
(dimethyl azelaate)
$C_{11}H_{20}O_4$=216
$COOCH_3$
$(CH_2)_7$
$COOCH_3$
43
55
69
74
83
97
111
124
137
143
152
185
I
m/z

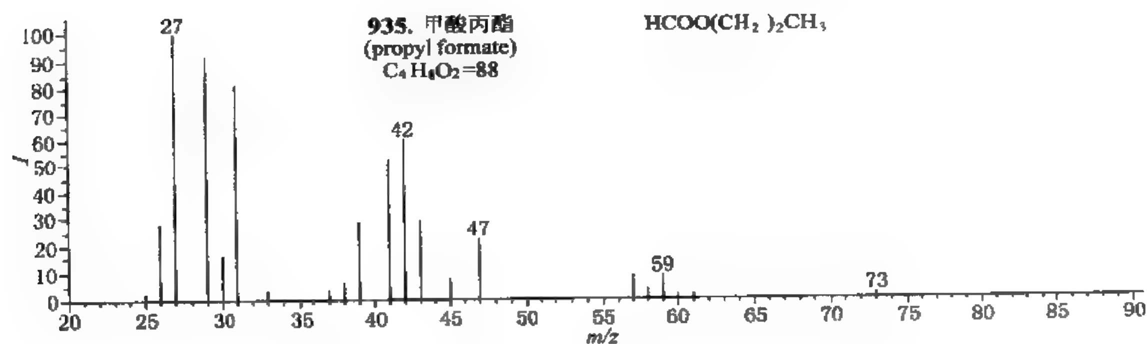

930. 草酸二乙酯
(diethyl oxalate)
$C_6H_{10}O_4$=146
$COOC_2H_5$
$COOC_2H_5$
15
29
45
57
74
I
m/z

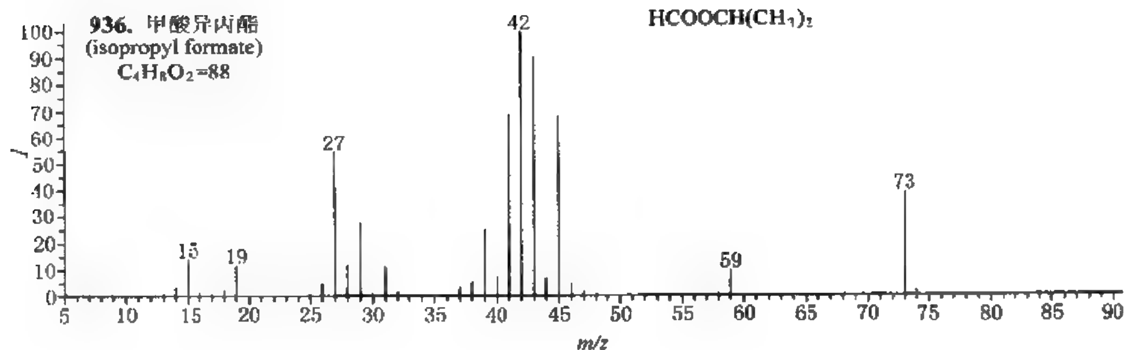

931. 丙二酸二乙酯
(diethyl malonate)
$C_7H_{12}O_4$=160
$COOC_2H_5$
$CH_2$
$COOC_2H_5$
29
43
53
60
70
88
105
115
133
160
I
m/z


932. 琥珀酸二乙酯
(diethyl saccinate)
$C_8H_{14}O_4$=174
COOC₂H₅
(CH₂)₂
COOC₂H₅
101
29
129
55
45
73
18
147
I
m/z

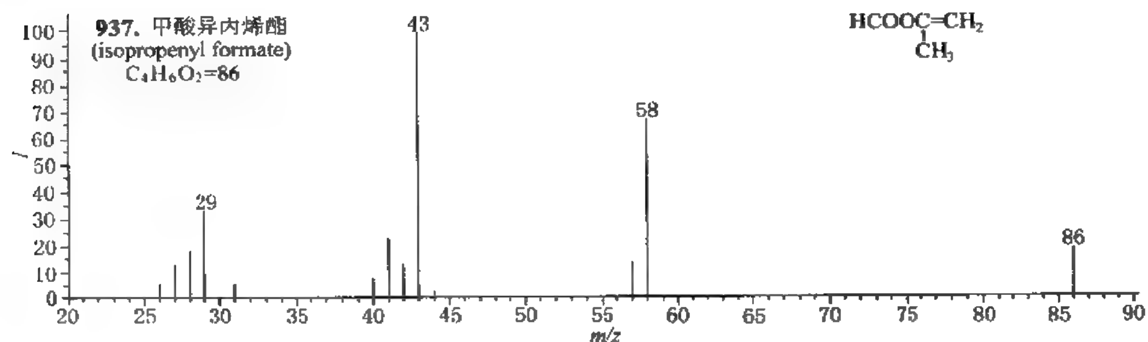

933. 胶酸二乙酯
(diethyl glutarate)
$C_9H_{16}O_4$=188
COOC₂H₅
(CH₂)₃
COOC₂H₅
29
42
55
60
70
87
97
115
143
I
m/z


934. 己二酸二乙酯
(diethyl adipate)
$C_{10}H_{18}O_4$=202
COOC₂H₅
(CH₂)₄
COOC₂H₅
29
55
111
157
128
41
73
88
101
15
I
m/z

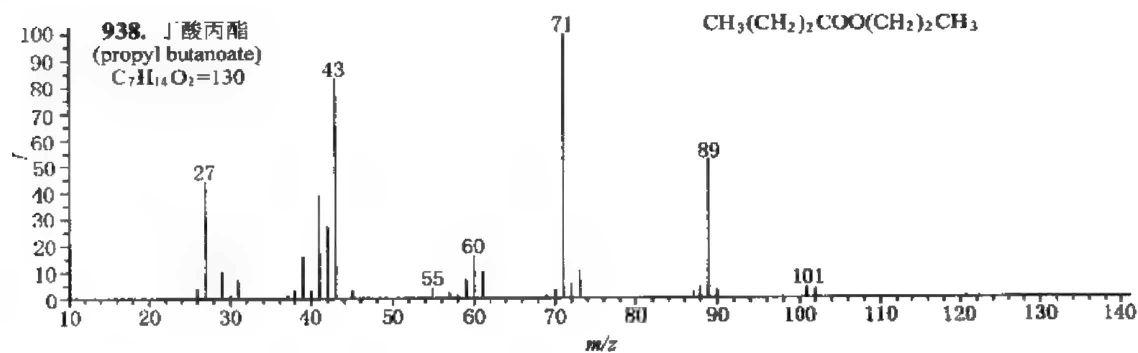

935. 甲酸丙酯
(propyl formate)
$C_4H_8O_2$=88
HCOO(CH₂)₂CH₃
27
42
47
59
73
I
m/z



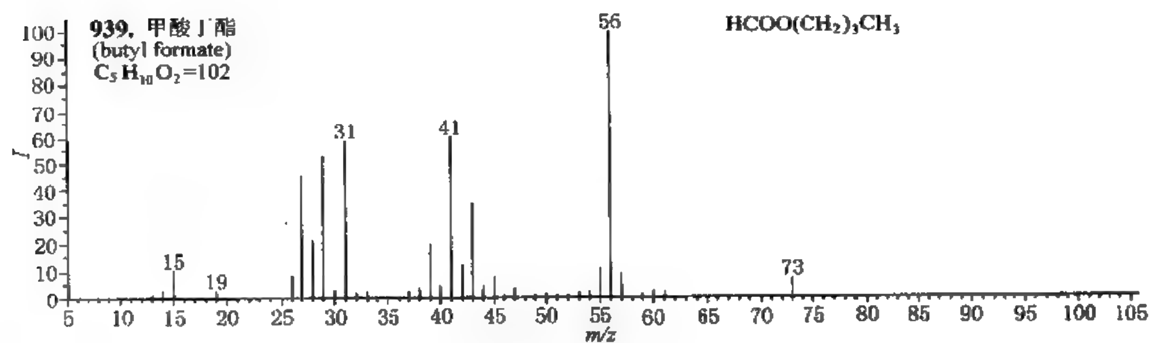
936. 甲酸异丙酯
(isopropyl formate)
$C_4H_8O_2$=88
$HCOOCH(CH_3)_2$
I
m/z
42
27
73
15
19
59

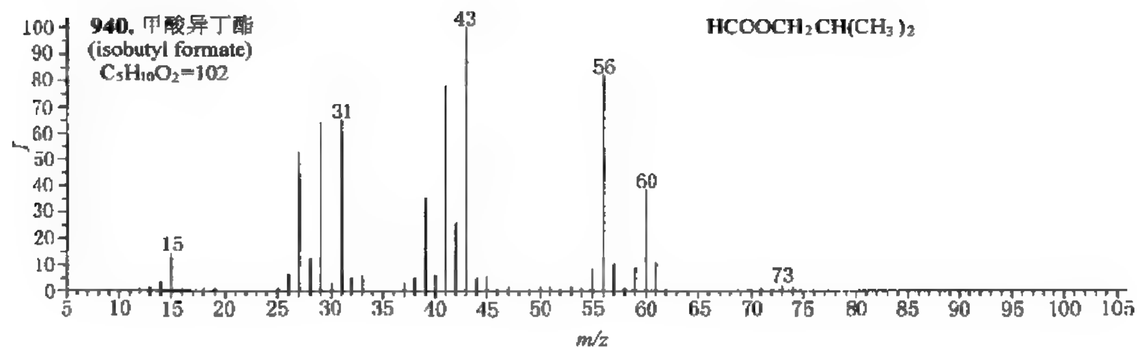
937. 甲酸异丙烯酯
(isopropenyl formate)
$C_4H_6O_2$=86
$HCOOC(CH_3)=CH_2$
I
m/z
43
58
29
86

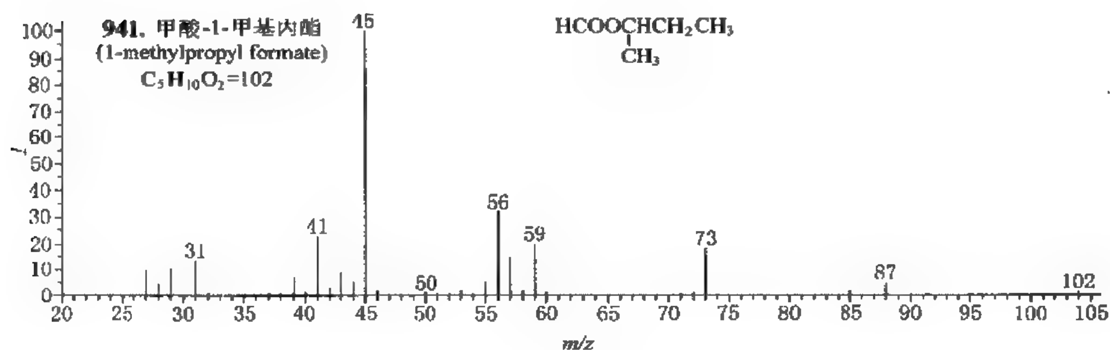
938. 丁酸丙酯
(propyl butanoate)
$C_7H_{14}O_2$=130
$CH_3(CH_2)_2COO(CH_2)_2CH_3$
I
m/z
71
43
89
27
60
55
101

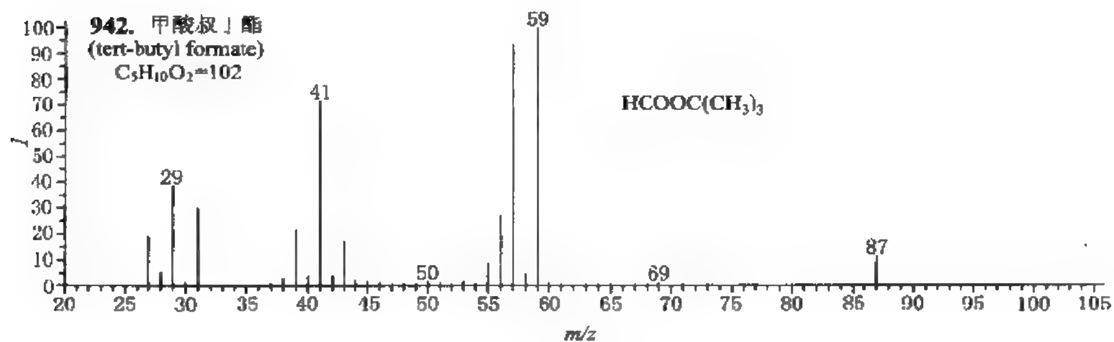
939. 甲酸丁酯
(butyl formate)
$C_5H_{10}O_2$=102
$HCOO(CH_2)_3CH_3$
I
m/z
56
31
41
15
19
73



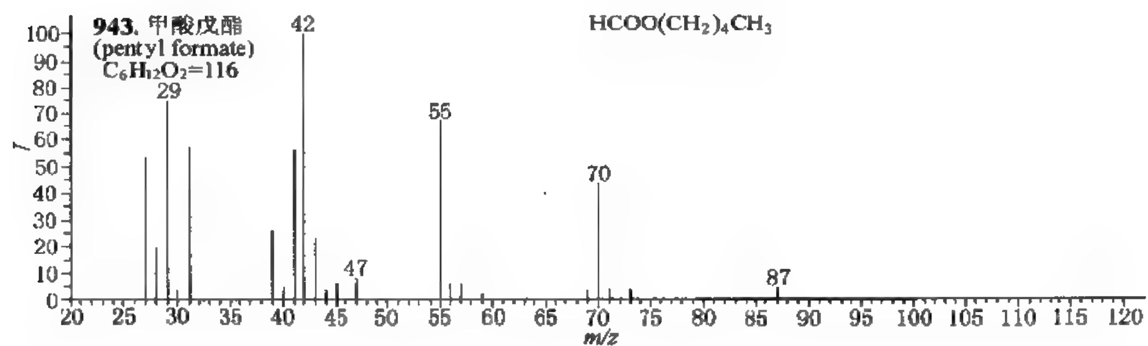
940. 甲酸异丁酯
(isobutyl formate)
C5H10O2=102
HCOOCH2CH(CH3)2
I
m/z

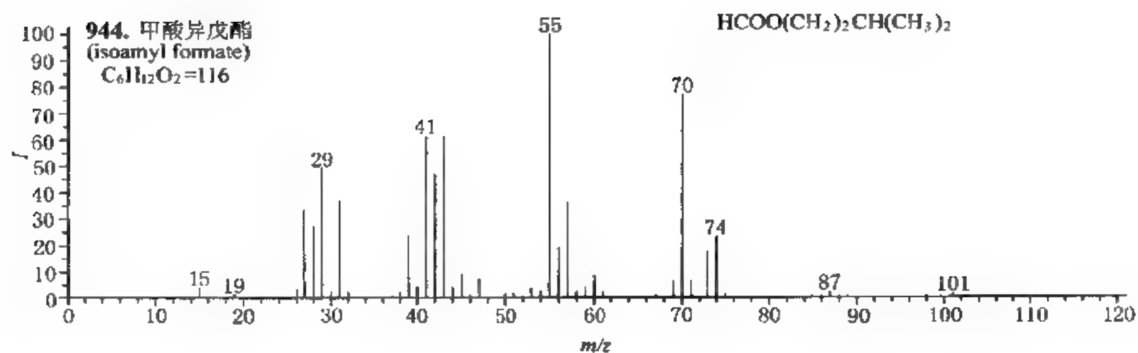
941. 甲酸-1-甲基丙酯
(1-methylpropyl formate)
C5H10O2=102
HCOOCHCH2CH3
CH3
I
m/z

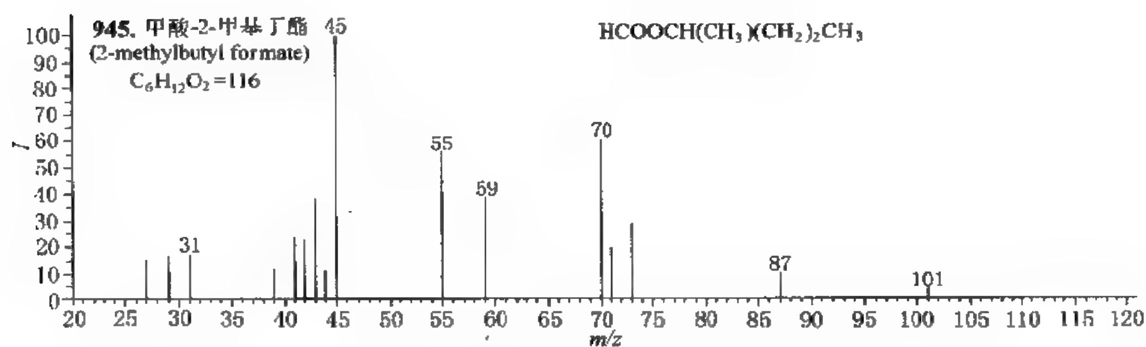



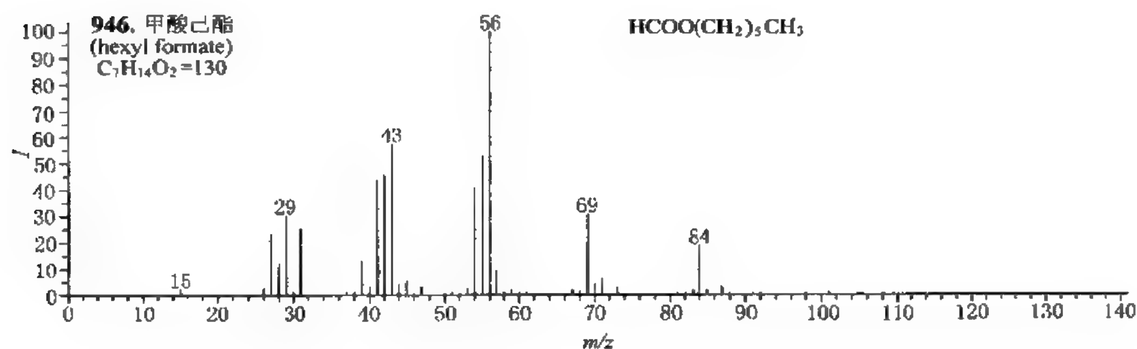
942. 甲酸叔丁酯
(tert-butyl formate)
C5H10O2=102
HCOOC(CH3)3
I
m/z

943. 甲酸戊酯
(pentyl formate)
C6H12O2=116
HCOO(CH2)4CH3
I
m/z




## 二、乙酸酯类

（1）乙酸苯酚酯（947）的裂解途径是 M－$CH_2CO$－CO－H。

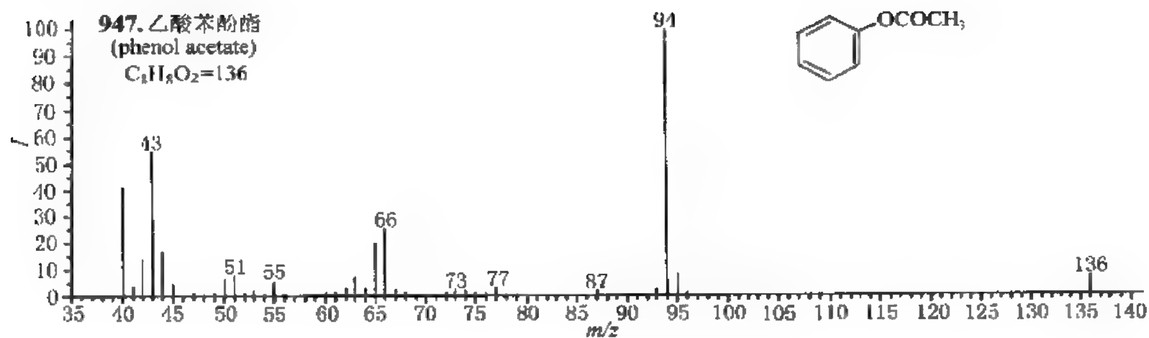
（2）乙酸甲基苯酚酯类（948～950）的裂解途径是 M－$CH_2CO$，另有 M－$CH_3CO$ 离子。

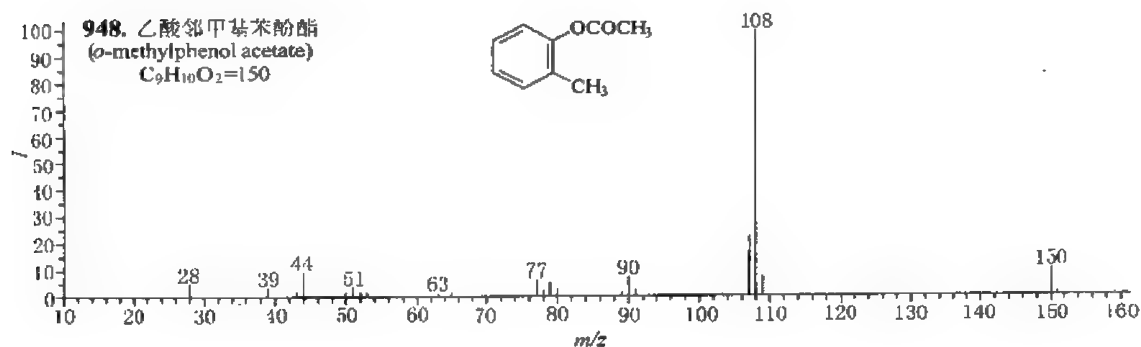
（3）乙酸二甲氧基苯酚酯类（951，952）的裂解途径是 M－$CH_2CO$－$CH_3$－CO。

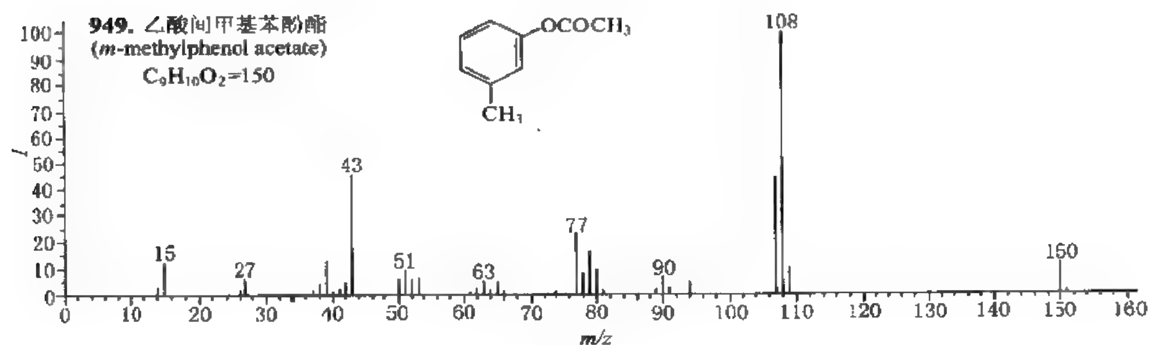
（4）乙酸苄醇酯（953）的裂解途径是 M－$CH_2CO$－OH 或 M－$CH_2CO$－$H_2O$。

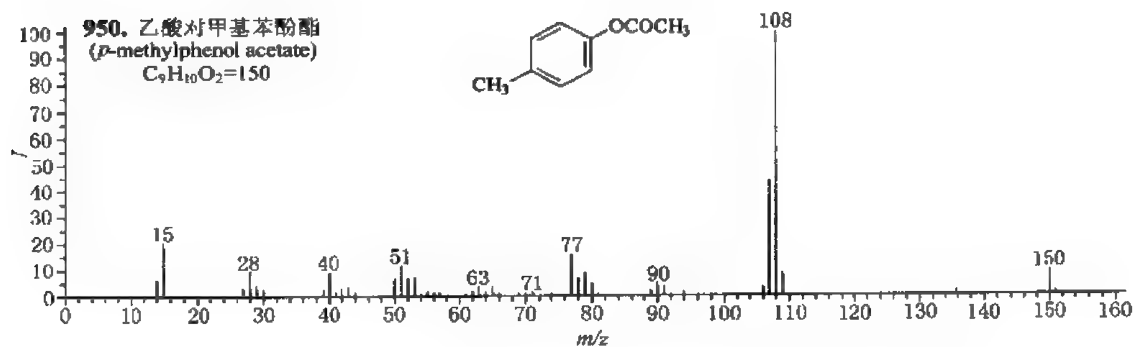
（5）3个苯二酚二乙酸酯（954～956）的主要裂解都是连续失去乙烯酮。

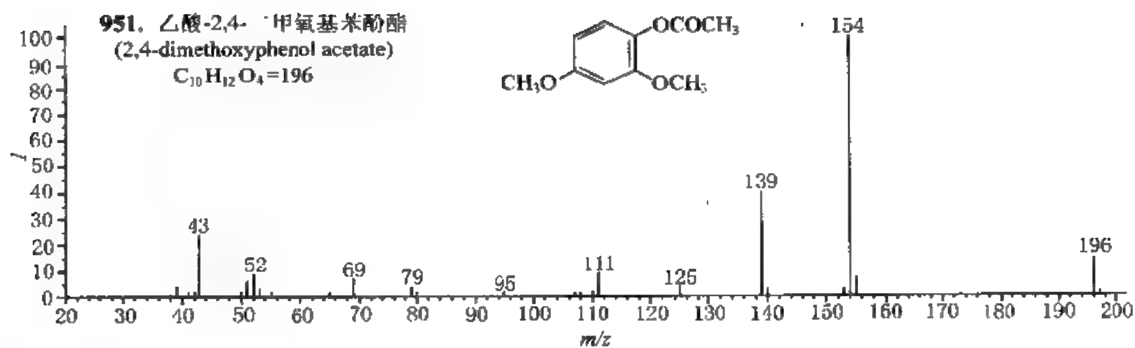
（6）乙二醇二乙酸酯（957）似有 M－$CH_2O$－$CH_2O$ 的裂解途径，但尚未得到证实。


947. 乙酸苯酚酯
(phenol acetate)
C8H8O2=136
OCOCH3
94
43
66
51
55
73
77
87
136
I
m/z

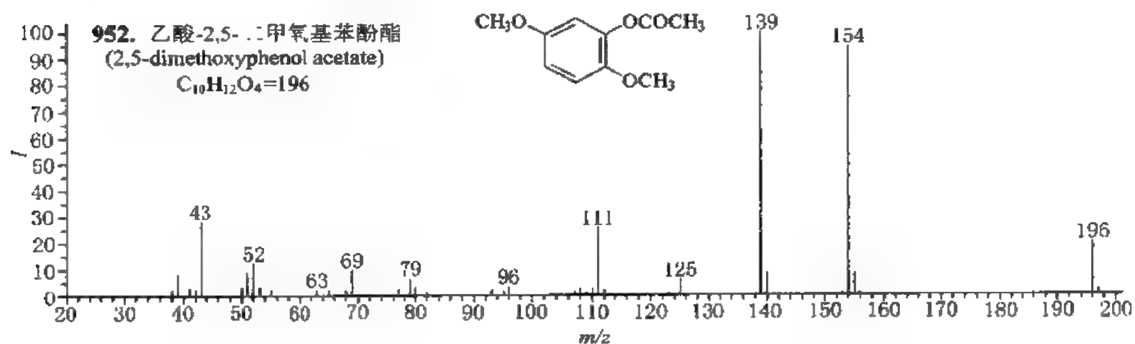

948. 乙酸邻甲基苯酚酯
(o-methylphenol acetate)
C9H10O2=150
OCOCH3
CH3
108
28
39
44
51
63
77
90
150
I
m/z


949. 乙酸间甲基苯酚酯
(m-methylphenol acetate)
C9H10O2=150
OCOCH3
CH3
108
43
15
27
51
63
77
90
150
I
m/z

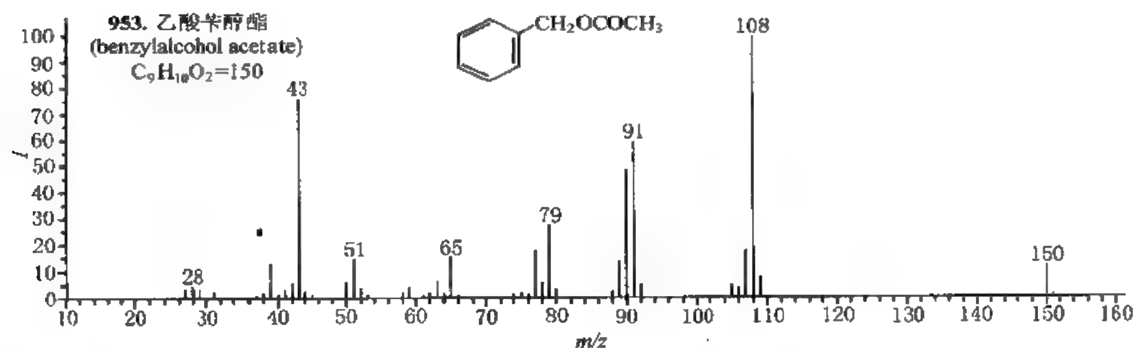

950. 乙酸对甲基苯酚酯
(p-methylphenol acetate)
C9H10O2=150
OCOCH3
CH3
108
15
28
40
51
63
71
77
90
150
I
m/z



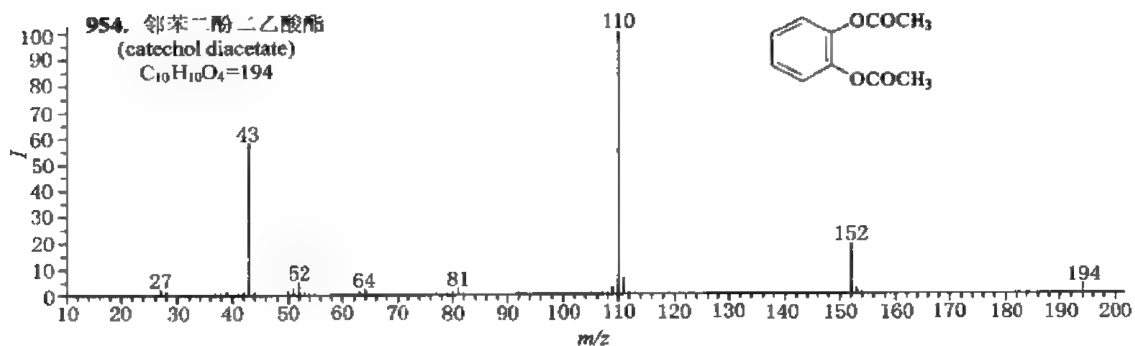
951. 乙酸-2,4-二甲氧基苯酚酯
(2,4-dimethoxyphenol acetate)
C10H12O4=196
OCOCH3
CH3O
OCH3
154
139
43
52
69
79
95
111
125
196
I
m/z

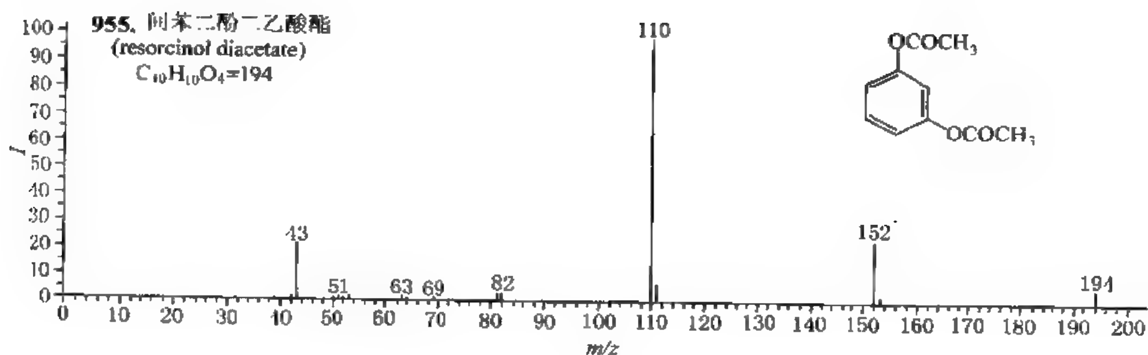
952. 乙酸-2,5-二甲氧基苯酚酯
(2,5-dimethoxyphenol acetate)
C10H12O4=196
CH3O
OCOCH3
OCH3
139
154
43
52
63
69
79
96
111
125
196
I
m/z

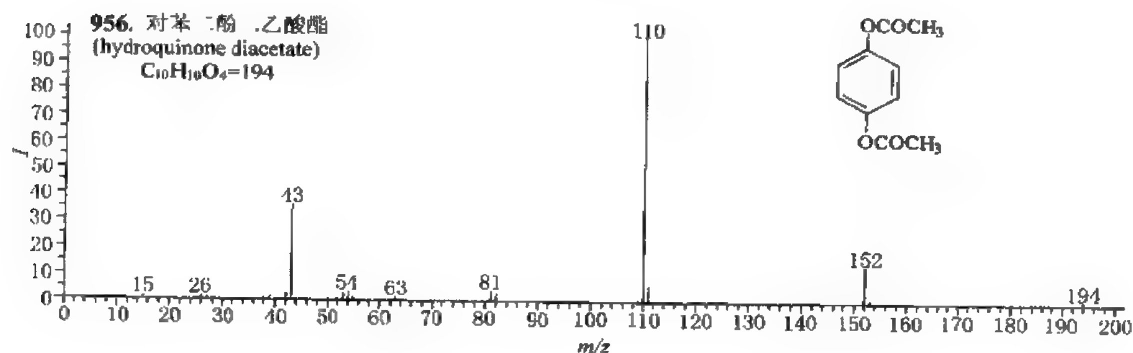



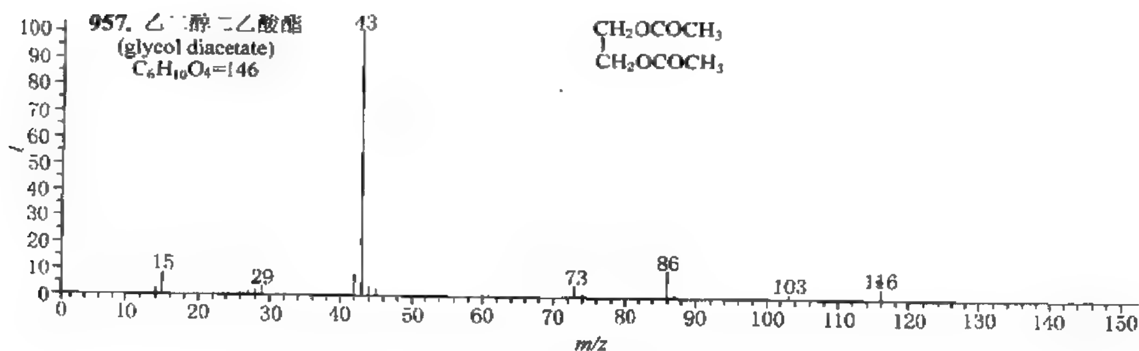
953. 乙酸苄醇酯
(benzylalcohol acetate)
C9H10O2=150
CH2OCOCH3
108
43
91
79
51
65
28
150
I
m/z

954. 邻苯二酚二乙酸酯
(catechol diacetate)
C10H10O4=194
OCOCH3
OCOCH3
110
43
152
27
52
64
81
194
I
m/z

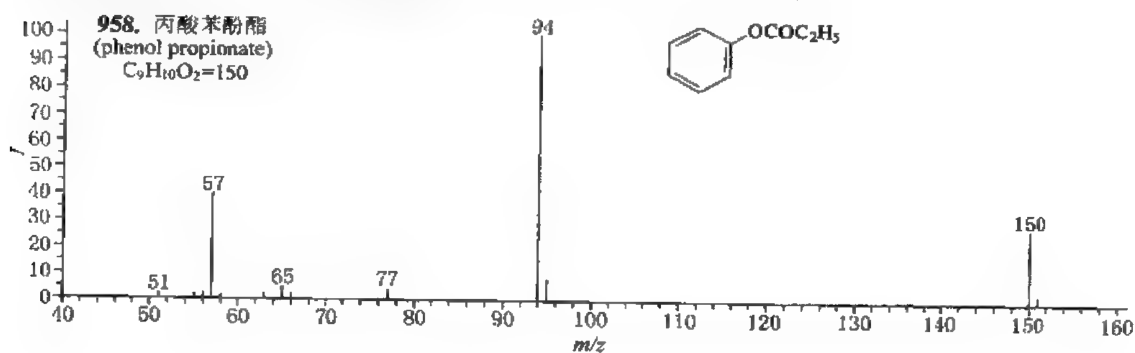



## 三、丙酸酯类

丙酸苯酚酯（958）的裂解途径是 M$-CH_3CHCO-CO-$H。



## 四、芳香酸酯类

(1) 苯甲酸甲酯 (959) 的裂解途径是 $M-OCH_3-CO-C_2H_2-H$。

(2) 邻甲基苯甲酸甲酯 (960) 有两条裂解途径，即 $M-OCH_3-CO-C_2H_2$ 和 $M-CH_3OH-CO$。

(3) 邻羟基苯甲酸甲酯 (961) 也有两条裂解途径，即 $M-OCH_3-CO-CO-C_2H_2$ 和 $M-CH_3OH-CO-CO$；间位和对位羟基苯甲酸甲酯 (962, 963) 只有前一条裂解途径；五倍子酸甲酯 (964) 的裂解途径是 $M-OCH_3-CO-H_2O-CO$。

(4) 邻氨基苯甲酸甲酯 (965) 的两条裂解途径是 $M-OCH_3-CO-CNH-C_2H_2$ 和 $M-CH_3OH-CNH$。对氨基苯甲酸甲酯 (966) 只有一条裂解途径，即 $M-OCH_3-CO-CNH-C_2H_2$。

(5) 邻甲氧基苯甲酸甲酯 (967) 的裂解途径是 $M-OCH_3-CH_3-CO$ 和 $M-OCH_3-CH_2O-CO$，二甲氧基取代物 (968, 969) 的裂解基本与之相同。

(6) 3个乙酰氧基苯甲酸甲酯中的邻位取代者 (970)，裂解途径是 $M-OCH_3-CH_2CO$ 和 $M-CH_2CO-CH_3OH-CO$，间和对位取代者 (971, 972) 的主要裂解都是 $M-CH_2CO-OCH_3-CO-CO$。

(7) 间溴苯甲酸甲酯 (973) 的裂解途径是 $M-OCH_3-CO-Br-C_2H_2$。

(8) 对甲氧基苯甲酸乙酯 (974) 有两条裂解途径，即 $M-OC_2H_5-CO-CH_2O$ 和 $M-OC_2H_5-CO-CH_3-CO$。

(9) 水杨酸异丙酯(975)的两条裂解途径是 $M-OC_3H_7-CO-CO-C_2H_2$ 和 $M-C_3H_7OH-CO$。

(10) 苯甲酸苄醇酯 (976) 的裂解途径是 $M-C_6H_5CH_2O-CO-C_2H_2$ 和 $M-C_6H_5CO-C_2H_2-C_2H_2$。

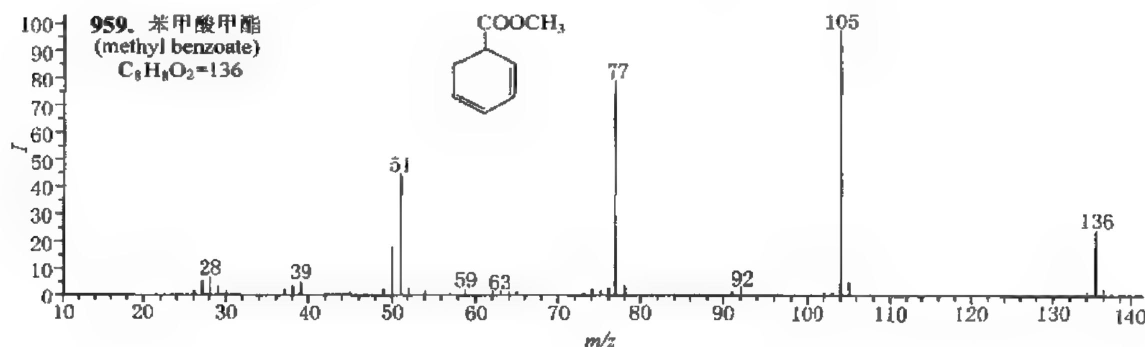
(11) 对苯二甲酸单甲酯 (977) 的裂解途径是 $M-OCH_3-CO-OH-CO$ 和 $M-OCH_3-CO-CO-CO-C_2H_2$。

(12) 苯二甲酸二甲酯类(978～980)的裂解途径都是 $M-OCH_3-CO-CH_3-CO$ 和 $M-OCH_3-CO-OCH_3-CO$。

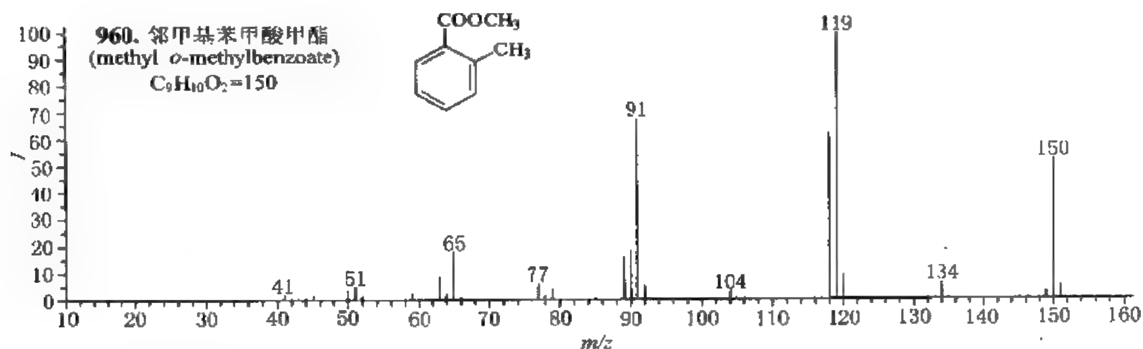
(13) 苯二甲酸二乙酯类 (981, 982) 的主要裂解是 $M-OC_2H_5-CO$。

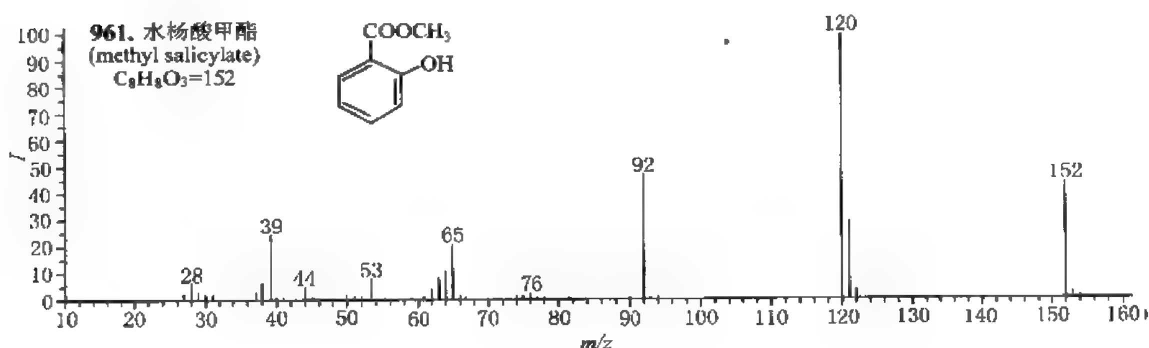
(14) 邻苯二甲酸二丁酯 (983) 的主要裂解是 $M-OC_4H_9-C_4H_8$。

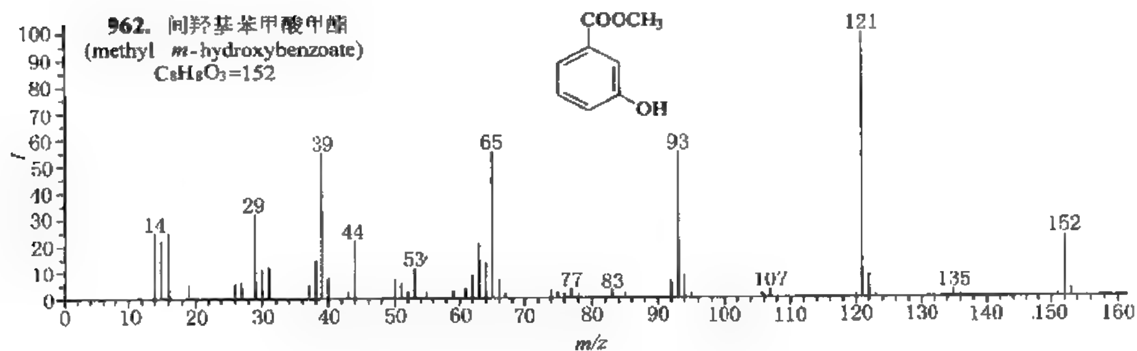
(15) 双水杨酸内酯 (984) 的裂解途径是 $M-C_7H_4O_2-CO-CO$。

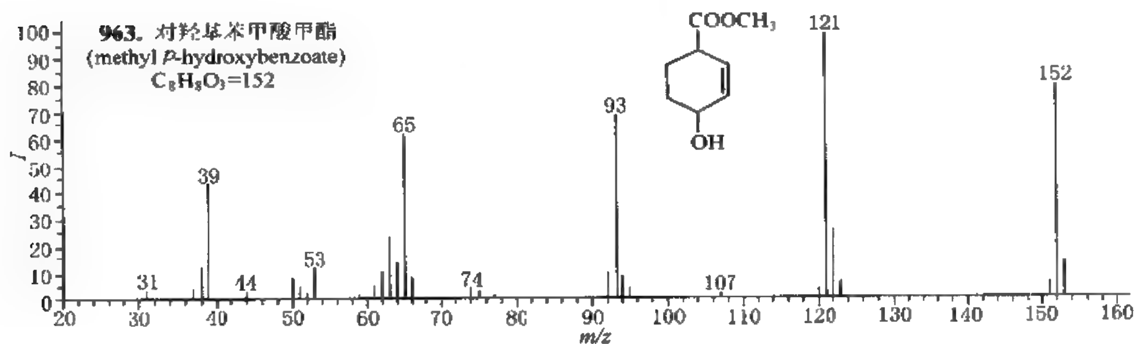


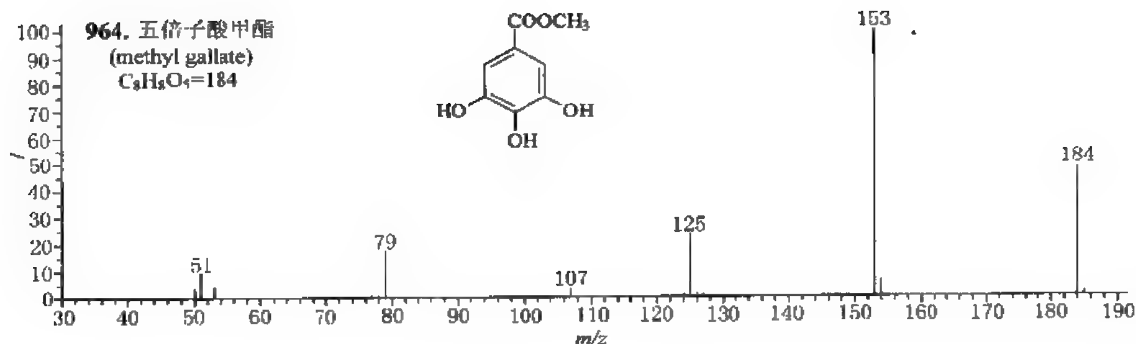
（16）肉桂酸酯类（985，986）的基本裂解途径是 M－OR－CO－$C_2H_2$－$C_2H_2$，香豆酸甲酯（987）再多失去一分子一氧化碳，即 M－$OCH_3$－CO－CO－$C_2H_2$－$C_2H_2$。

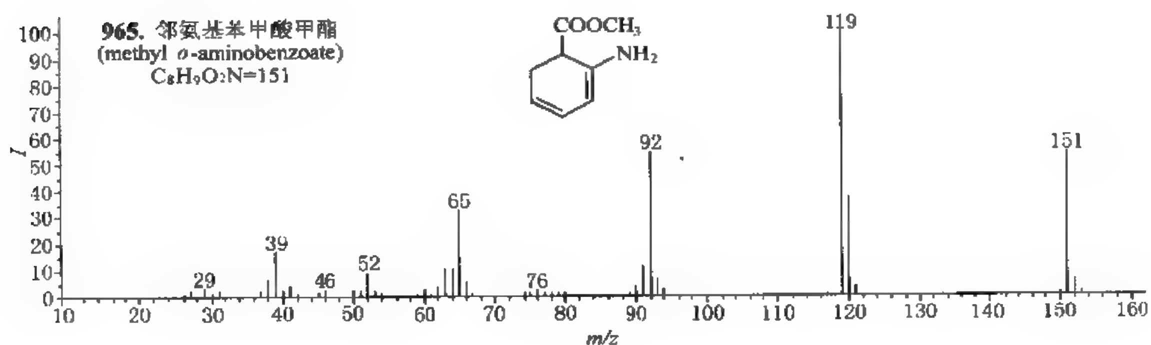


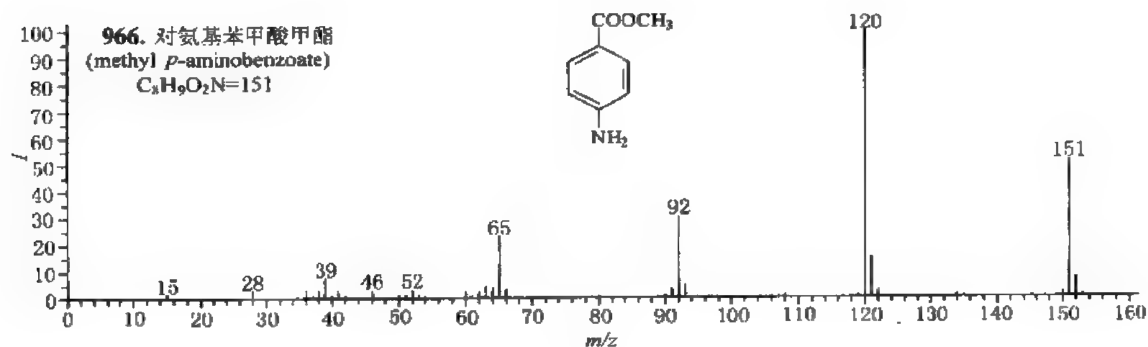



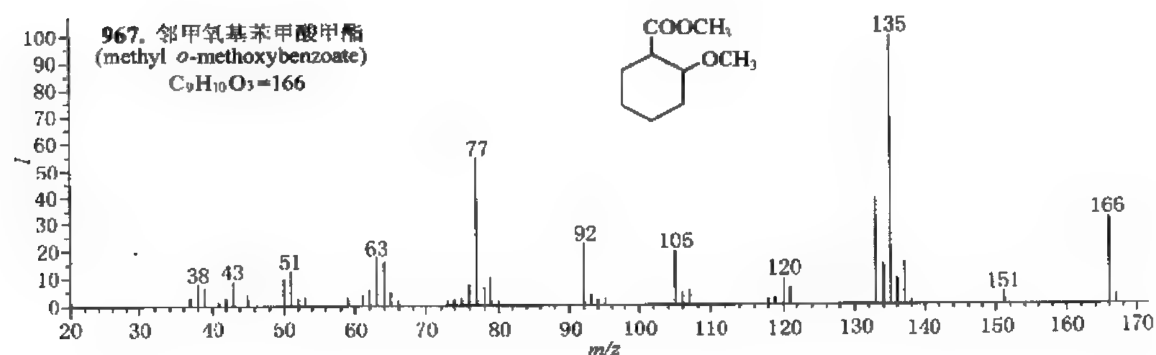



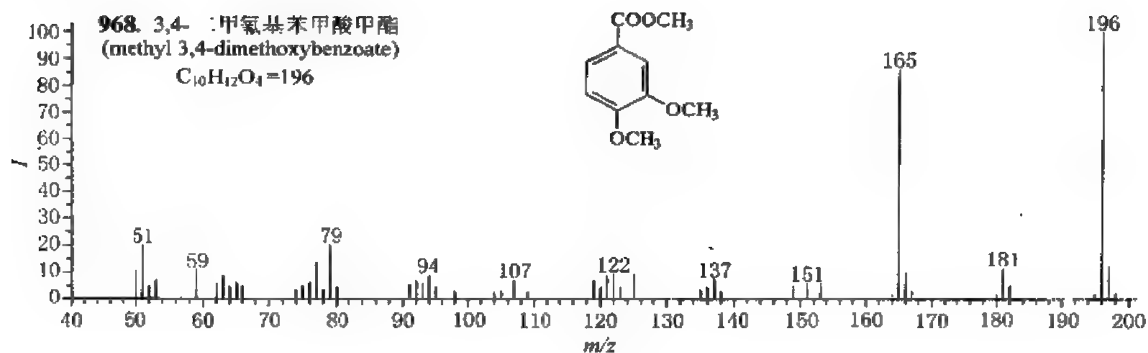



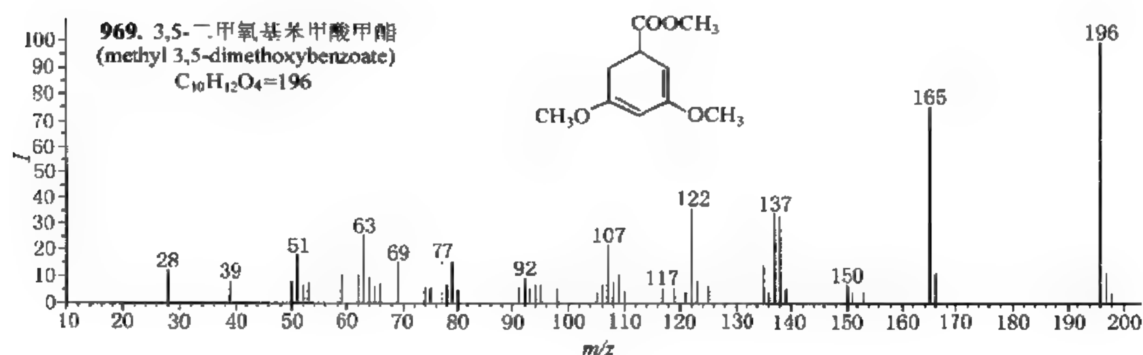

964. 五倍子酸甲酯
(methyl gallate)
$C_8H_8O_5$=184
COOCH₃
HO
OH
OH
153
184
125
79
51
107
m/z

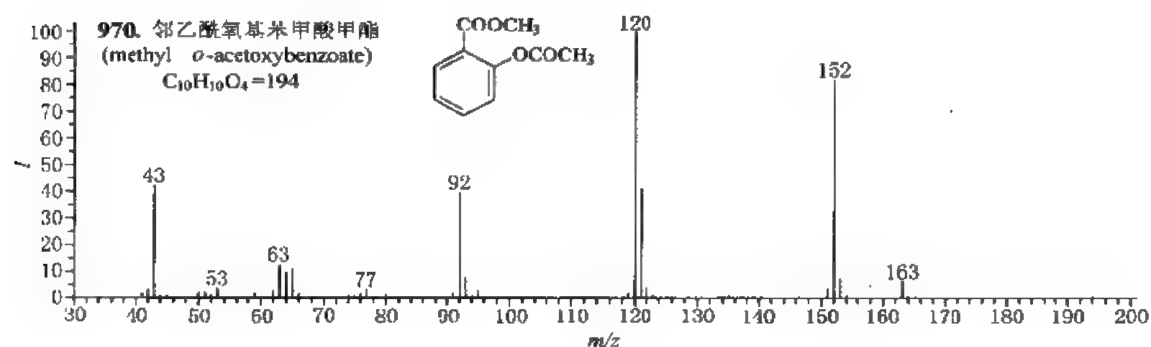

965. 邻氨基苯甲酸甲酯
(methyl o-aminobenzoate)
$C_8H_9O_2N$=151
COOCH₃
NH₂
119
92
151
65
39
52
29
46
76
m/z

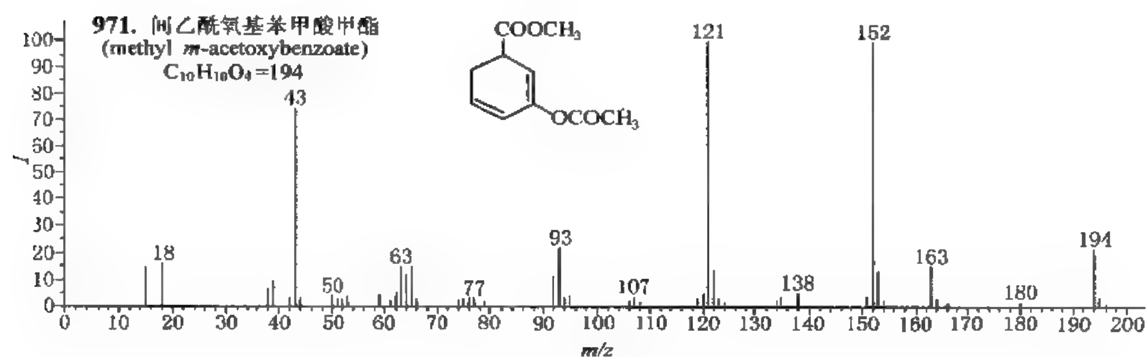

966. 对氨基苯甲酸甲酯
(methyl p-aminobenzoate)
$C_8H_9O_2N$=151
COOCH₃
NH₂
120
151
92
65
39
15
28
46
52
m/z

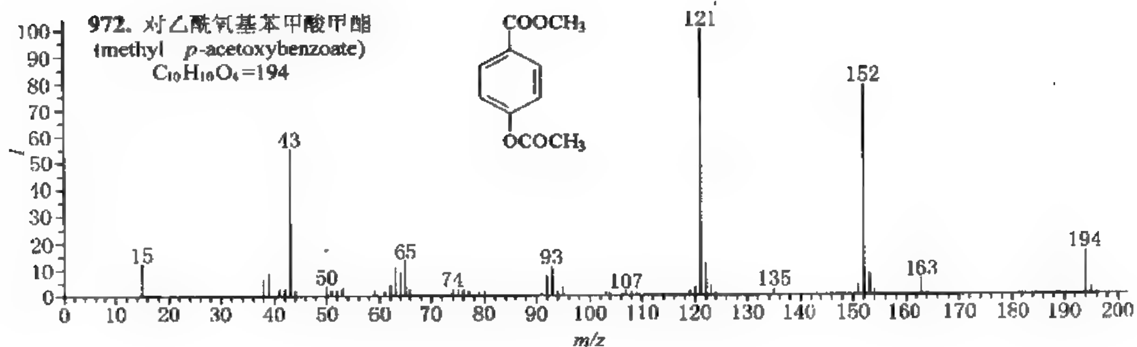

967. 邻甲氧基苯甲酸甲酯
(methyl o-methoxybenzoate)
$C_9H_{10}O_3$=166
COOCH₃
OCH₃
135
77
166
92
105
63
51
38
43
120
151
m/z

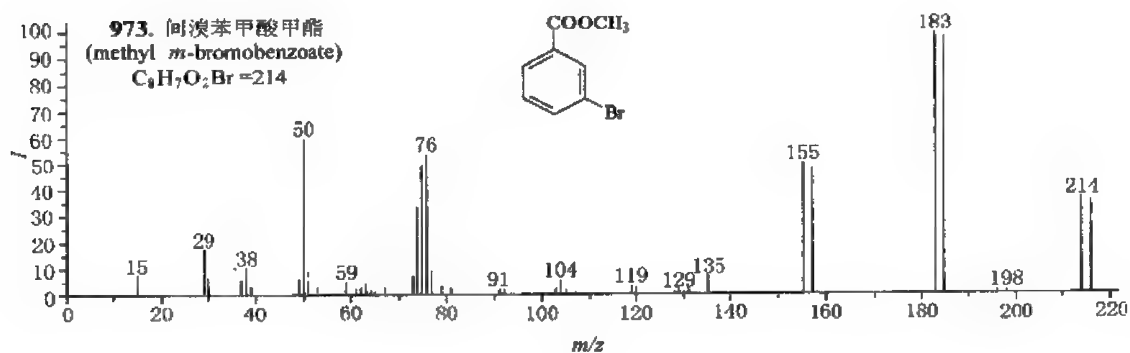

968. 3,4-二甲氧基苯甲酸甲酯
(methyl 3,4-dimethoxybenzoate)
$C_{10}H_{12}O_4$=196
COOCH3
OCH3
OCH3
196
165
181
151
137
122
107
94
79
59
51
I
m/z

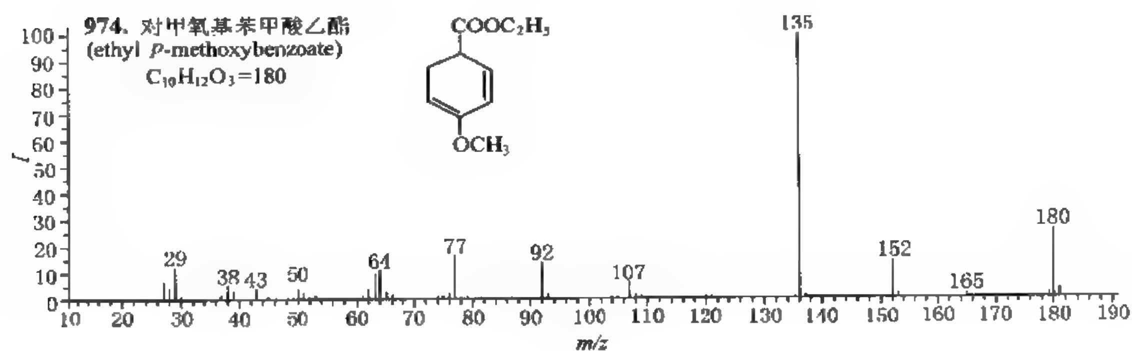

969. 3,5-二甲氧基苯甲酸甲酯
(methyl 3,5-dimethoxybenzoate)
$C_{10}H_{12}O_4$=196
COOCH3
CH3O
OCH3
196
165
150
137
122
117
107
92
77
69
63
51
39
28
I
m/z

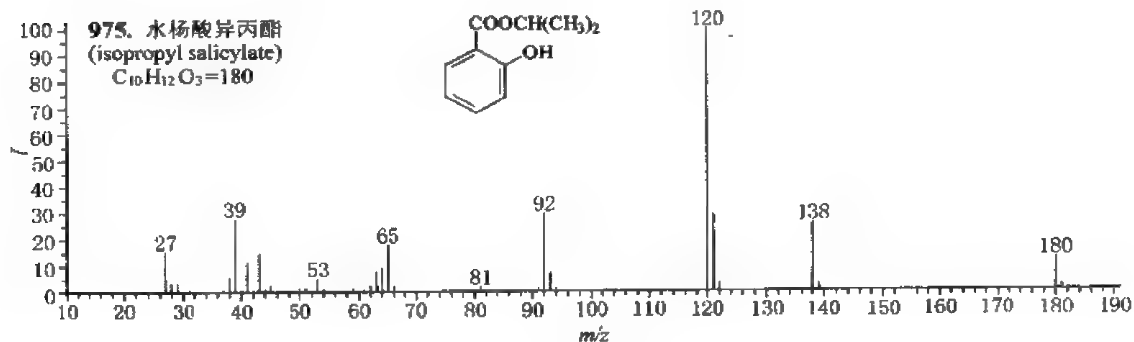

970. 邻乙酰氧基苯甲酸甲酯
(methyl o-acetoxybenzoate)
$C_{10}H_{10}O_4$=194
COOCH3
OCOCH3
120
152
163
92
77
63
53
43
I
m/z

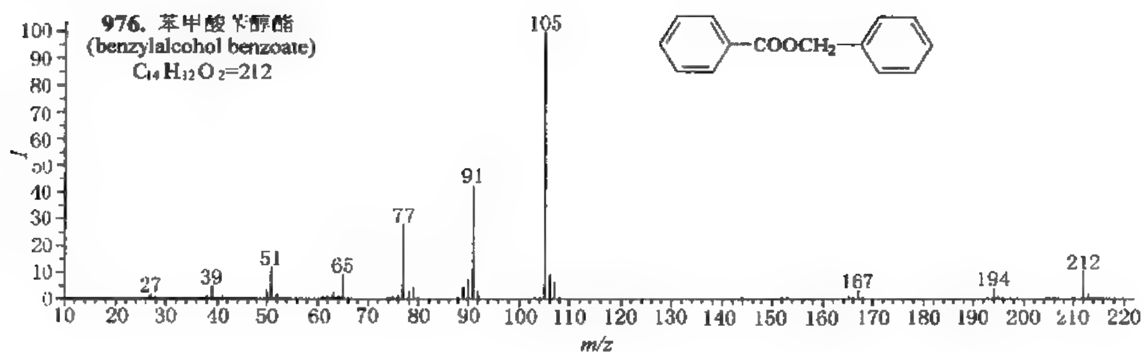

971. 间乙酰氧基苯甲酸甲酯
(methyl m-acetoxybenzoate)
$C_{10}H_{10}O_4$=194
COOCH3
OCOCH3
121
152
43
194
180
163
138
107
93
77
63
50
18
I
m/z

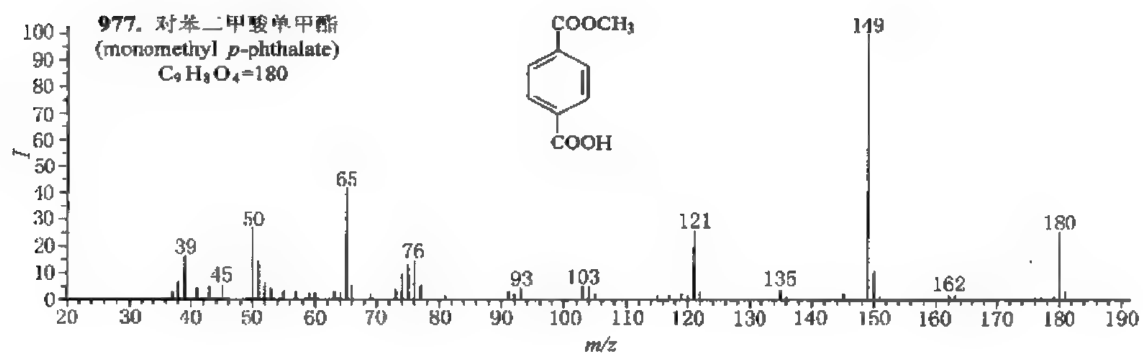

972. 对乙酰氧基苯甲酸甲酯
(methyl p-acetoxybenzoate)
$C_{10}H_{10}O_4$=194
COOCH₃
OCOCH₃
m/z

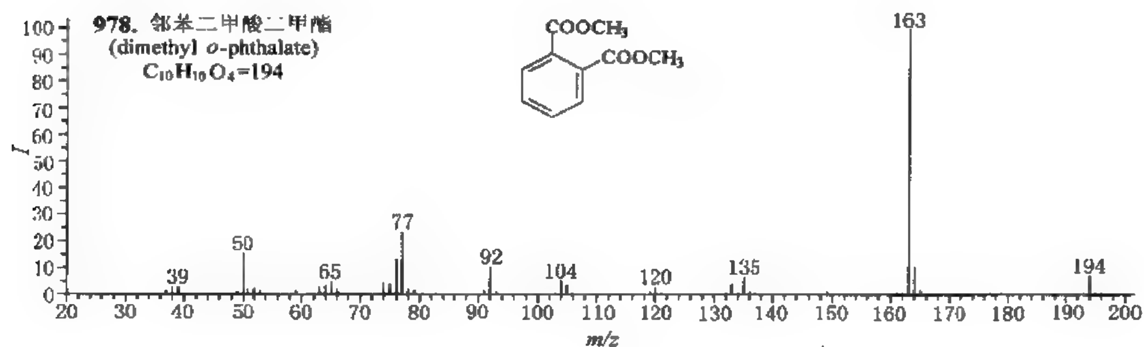

973. 间溴苯甲酸甲酯
(methyl m-bromobenzoate)
$C_8H_7O_2Br$=214
COOCH₃
Br
m/z

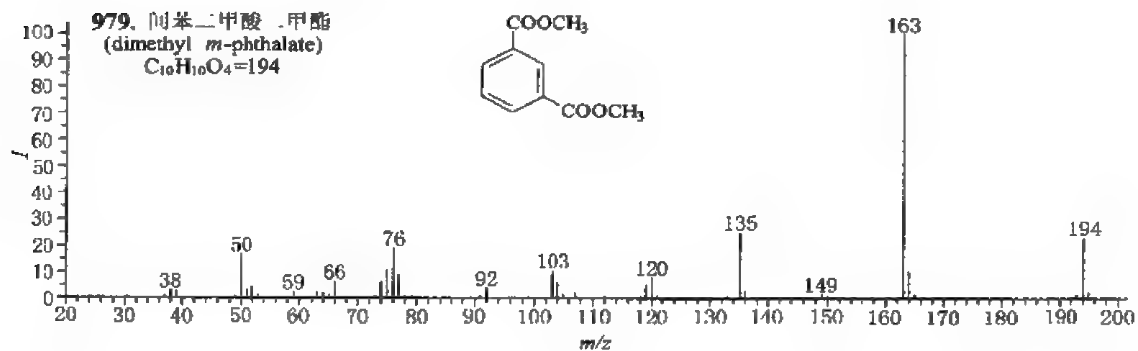

974. 对甲氧基苯甲酸乙酯
(ethyl p-methoxybenzoate)
$C_{10}H_{12}O_3$=180
COOC₂H₅
OCH₃
m/z

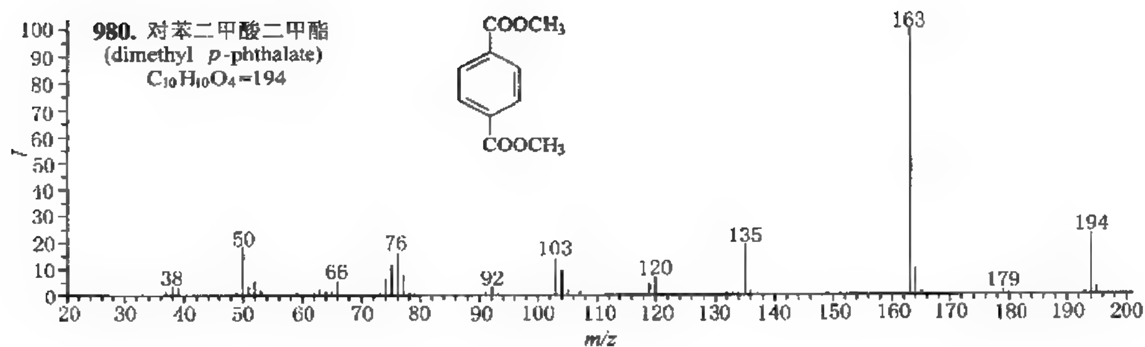

975. 水杨酸异丙酯
(isopropyl salicylate)
$C_{10}H_{12}O_3$=180
COOCH(CH₃)₂
OH
m/z


976. 苯甲酸苄醇酯
(benzylalcohol benzoate)
$C_{14}H_{12}O_2$=212
COOCH₂
I
m/z

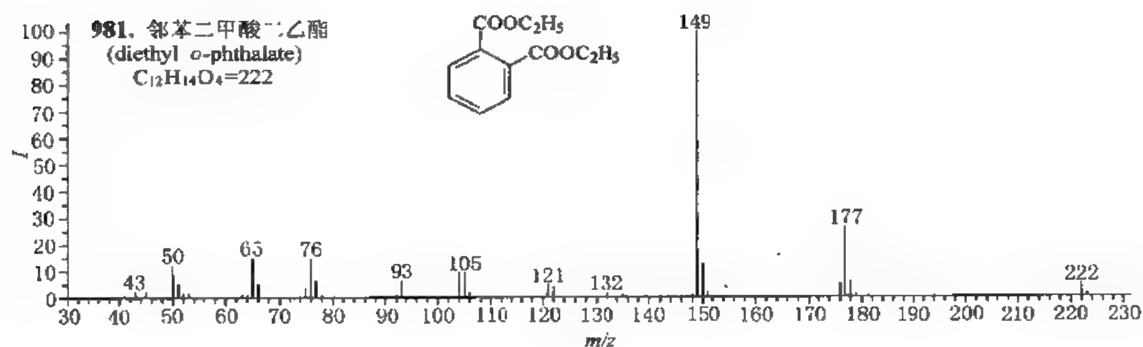

977. 对苯二甲酸单甲酯
(monomethyl *p*-phthalate)
$C_9H_8O_4$=180
COOCH₃
COOH
I
m/z


978. 邻苯二甲酸二甲酯
(dimethyl *o*-phthalate)
$C_{10}H_{10}O_4$=194
COOCH₃
COOCH₃
I
m/z

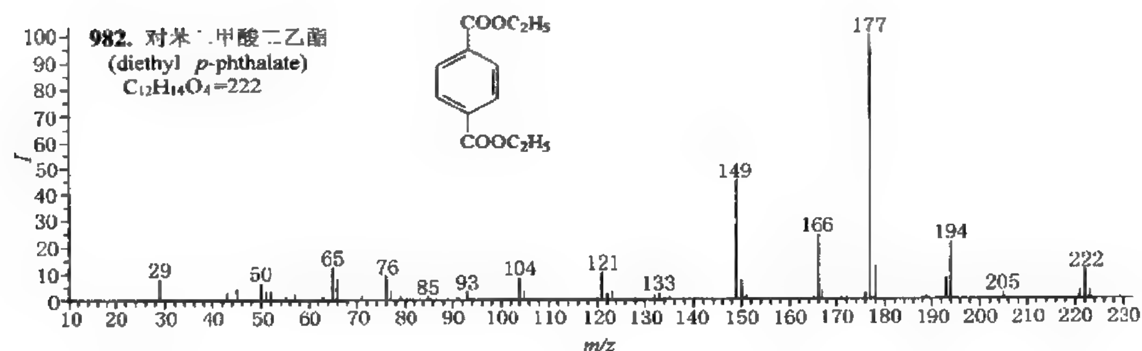

979. 间苯二甲酸 .甲酯
(dimethyl *m*-phthalate)
$C_{10}H_{10}O_4$=194
COOCH₃
COOCH₃
I
m/z



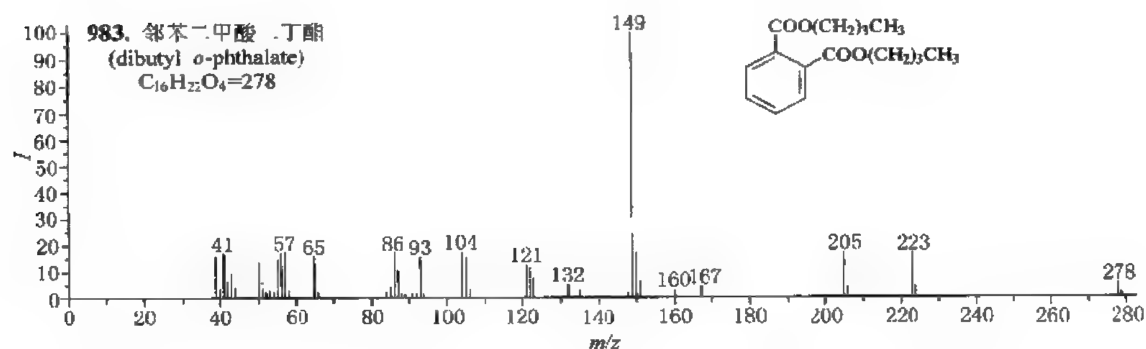
980. 对苯二甲酸二甲酯
(dimethyl p-phthalate)
C10H10O4=194
COOCH3
COOCH3
I
m/z
163
194
135
120
103
92
76
66
50
38
179

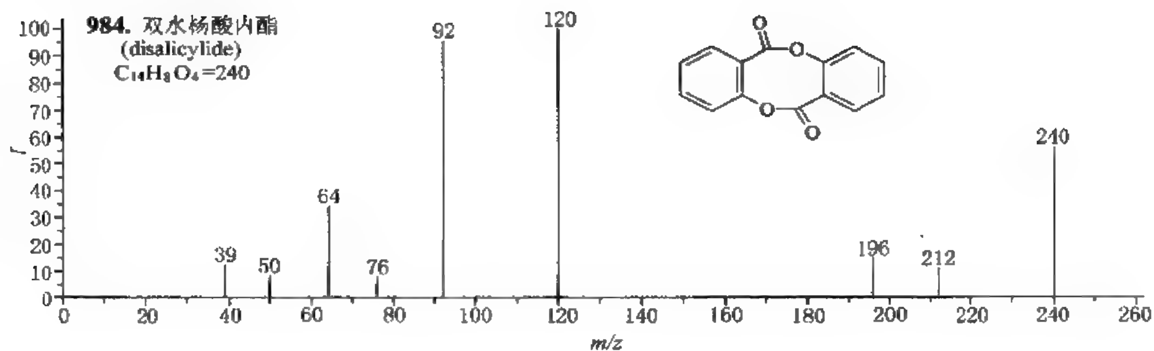
981. 邻苯二甲酸二乙酯
(diethyl o-phthalate)
C12H14O4=222
COOC2H5
COOC2H5
I
m/z
149
177
222
132
121
105
93
76
65
50
43

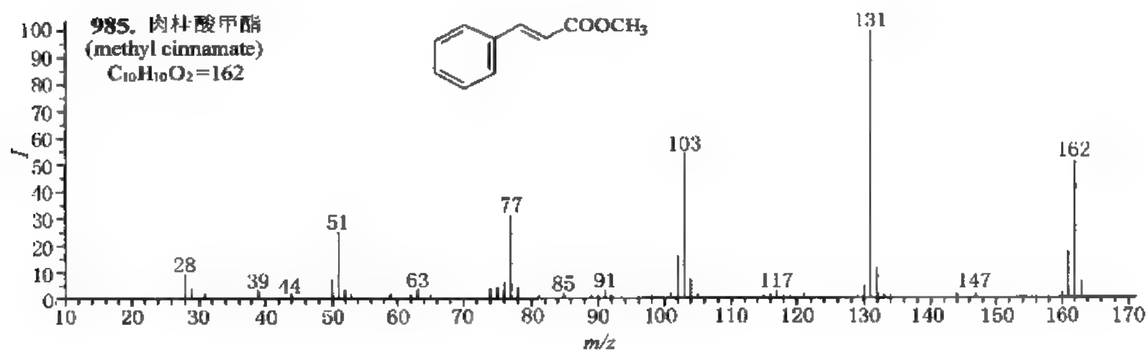



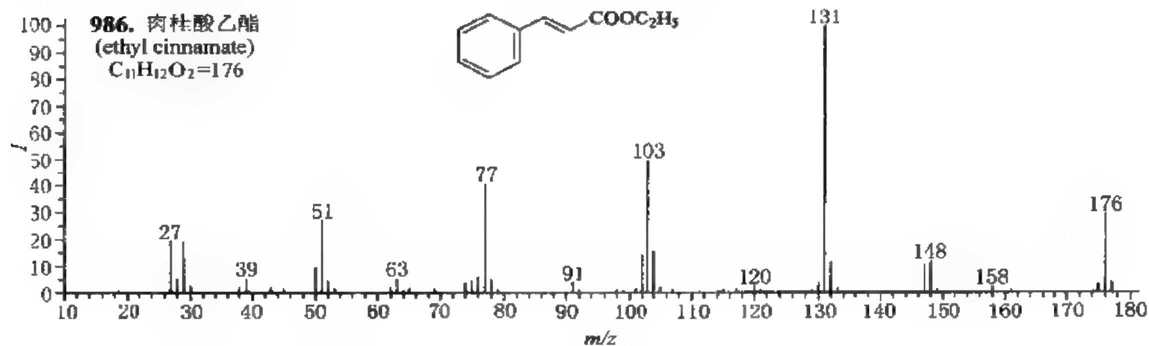
982. 对苯二甲酸二乙酯
(diethyl p-phthalate)
C12H14O4=222
COOC2H5
COOC2H5
I
m/z
177
149
166
194
222
205
133
121
104
93
85
76
65
50
29

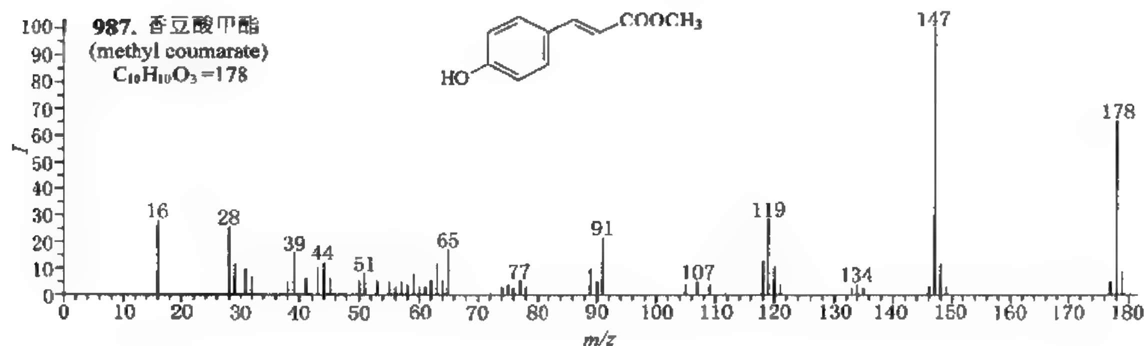



983. 邻苯二甲酸二丁酯
(dibutyl o-phthalate)
C16H22O4=278
COO(CH2)3CH3
COO(CH2)3CH3
I
m/z
149
205
223
278
160
167
132
121
104
93
86
65
57
41


984. 双水杨酸内酯
(disalicylide)
$C_{14}H_8O_4$=240
I
m/z
92
120
64
39
50
76
196
212
240

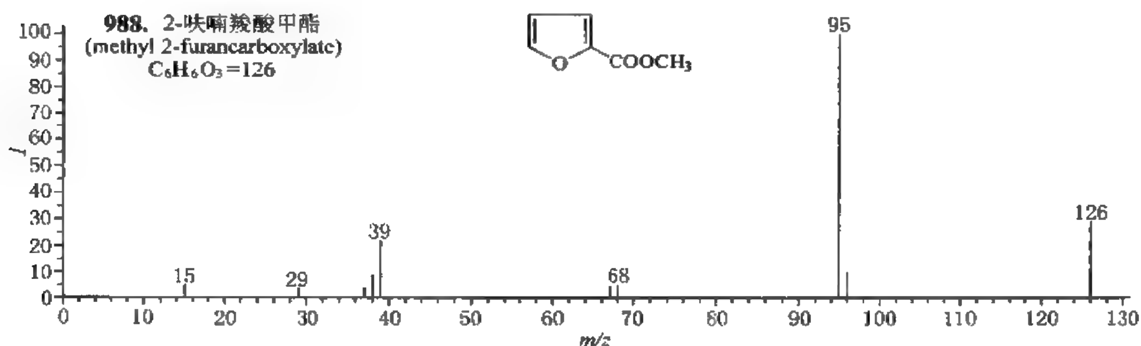

985. 肉桂酸甲酯
(methyl cinnamate)
$C_{10}H_{10}O_2$=162
COOCH3
I
m/z
131
103
162
77
51
28
39
44
63
85
91
117
147

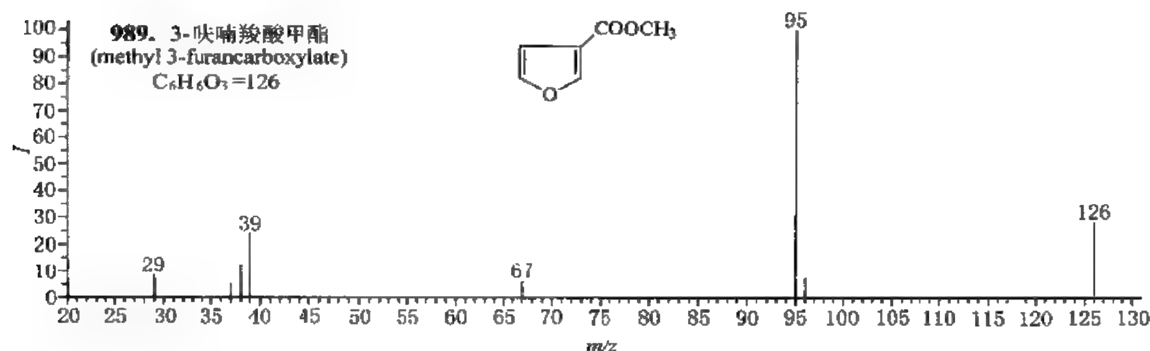

986. 肉桂酸乙酯
(ethyl cinnamate)
$C_{11}H_{12}O_2$=176
COOC2H5
I
m/z
131
103
77
51
27
39
63
91
120
148
158
176

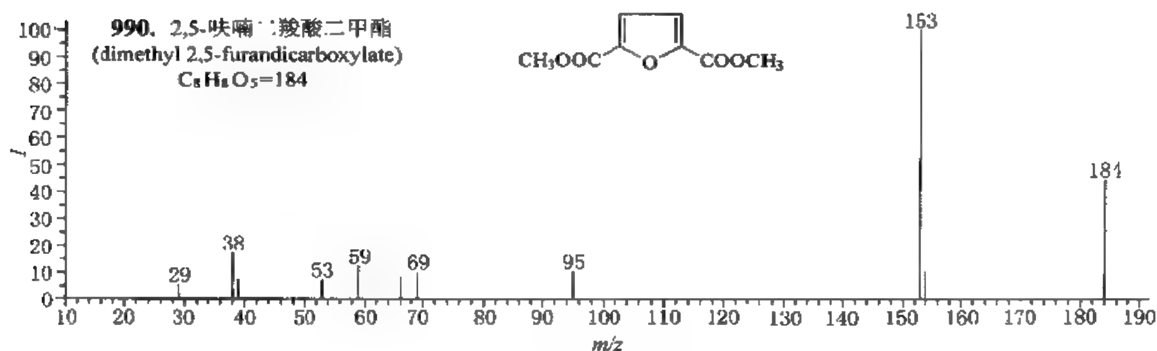

987. 香豆酸甲酯
(methyl coumarate)
$C_{10}H_{10}O_3$=178
COOCH3
HO
I
m/z
147
178
16
28
39
44
51
65
77
91
107
119
134

## 五、呋喃羧酸甲酯类

这类化合物（988～990）的主要裂解是 M－$OCH_3$－CO 和 M－$COOCH_3$－CO。

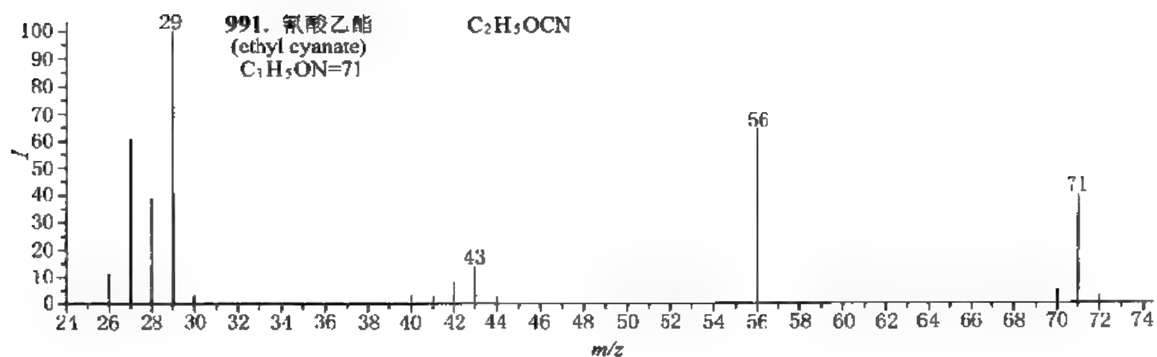


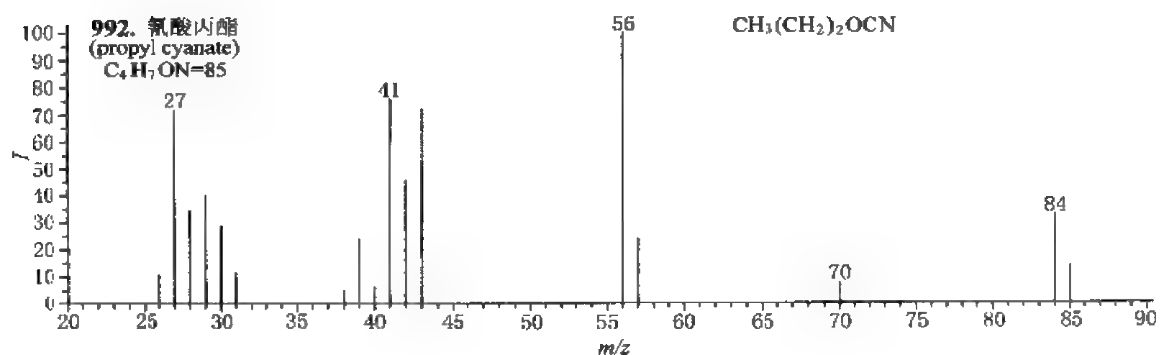



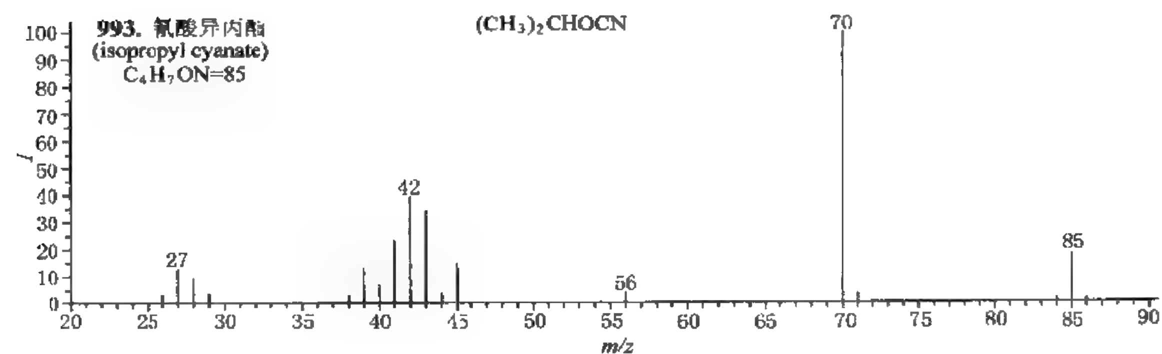



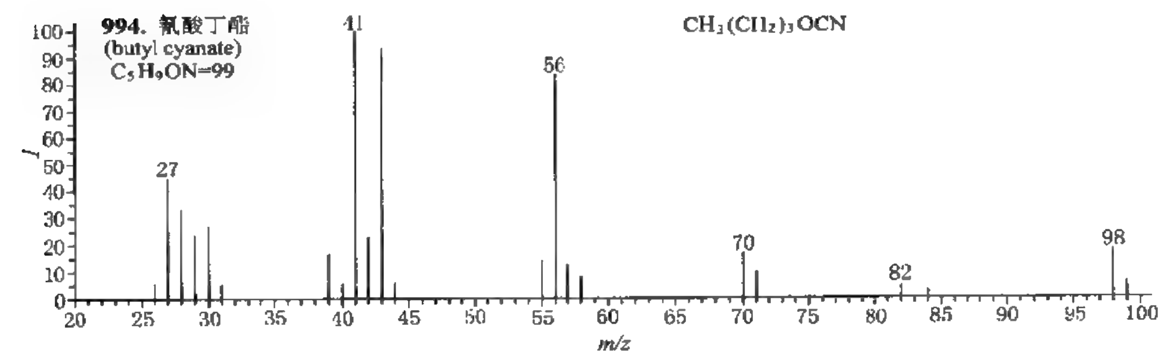

## 六、氰酸烷基酯类

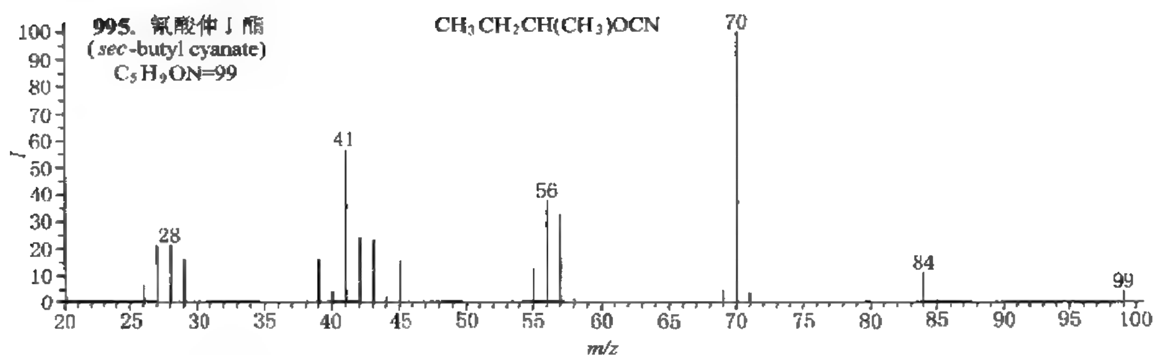
这类化合物（991～996）的主要裂解都是失去少1个亚甲基的烷基，得离子 $m/z$ 56（$CH_2=\dot{O}-CN$）。

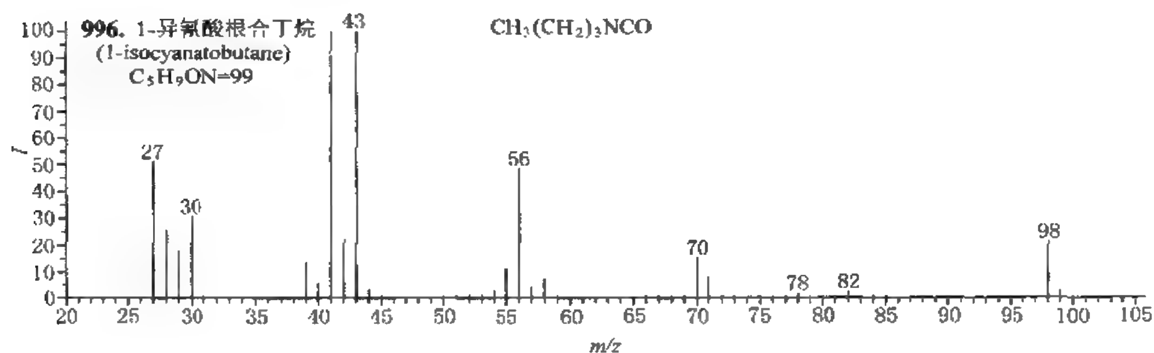

991. 氰酸乙酯
(ethyl cyanate)
C₃H₅ON=71
C₂H₅OCN
29
43
56
71
I
m/z


992. 氰酸丙酯
(propyl cyanate)
C₄H₇ON=85
CH₃(CH₂)₂OCN
27
41
56
70
84
I
m/z


993. 氰酸异丙酯
(isopropyl cyanate)
C₄H₇ON=85
(CH₃)₂CHOCN
27
42
56
70
85
I
m/z


994. 氰酸丁酯
(butyl cyanate)
C₅H₉ON=99
CH₃(CH₂)₃OCN
27
41
56
70
82
98
I
m/z




## 七、硫氰酸酯类

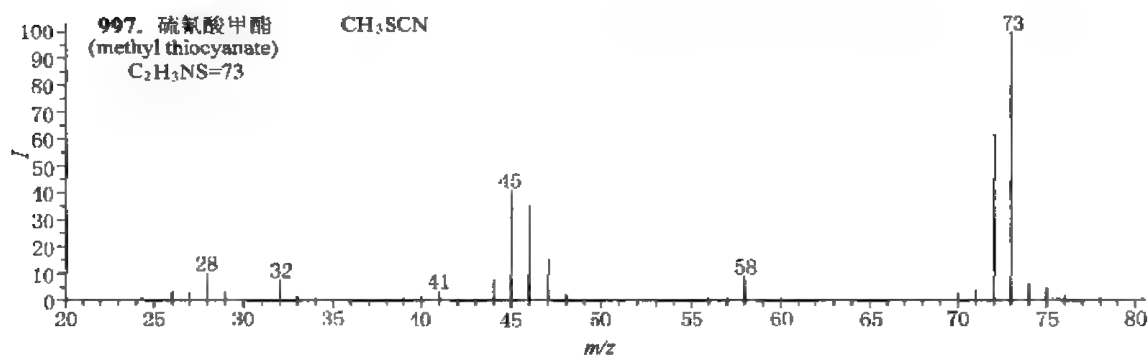
(1) 硫氰酸甲酯(997)、乙酯(998)和丙酯(999)都主要生成$CH_2=\bar{S}-CN$离子$m/z$ 72，硫氰酸离子也存在。

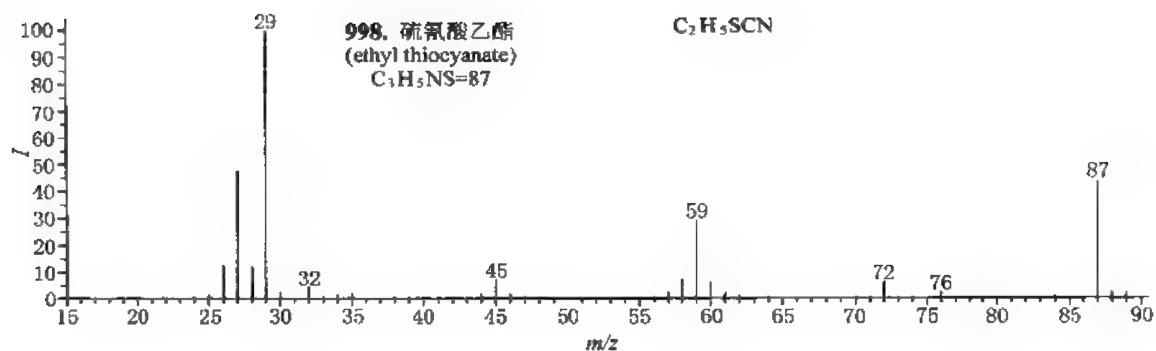
(2) 硫氰酸苯酯（1000）主要是失去氢氰酸。

(3) 硫氰酸苄醇酯（1001）的裂解途径是$M-SCN-C_2H_2-C_2H_2$。

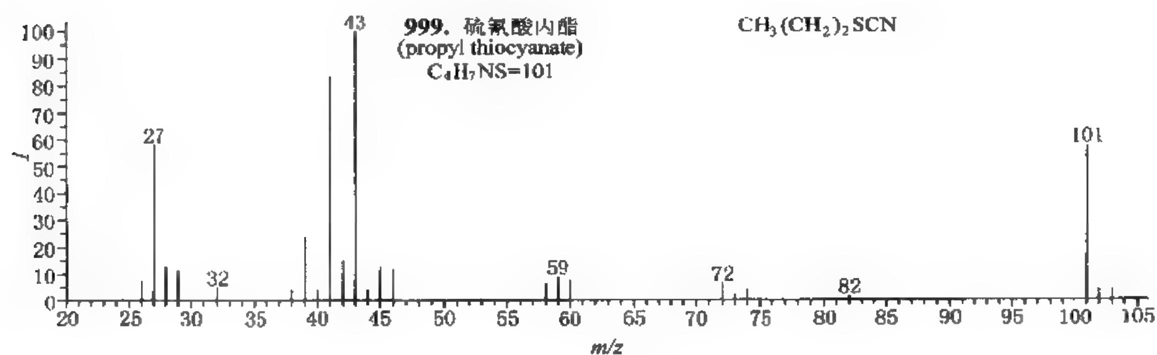
(4) 二硫氰酸亚甲酯（1002）的主要离子是$M-SCN$。

(5) 异硫氰酸根合烷基酯(1003，1004)也是生成离子$m/z$72，但结构为$CH_2=\overset{+}{N}=C=S$。

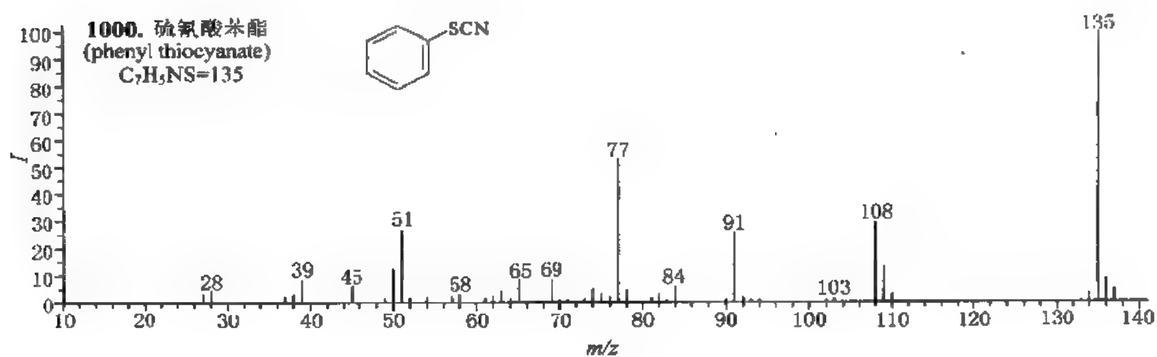




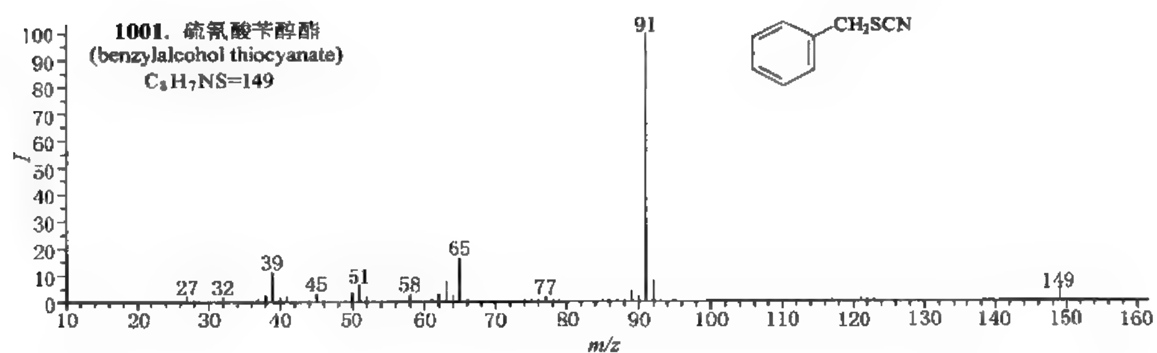
998. 硫氰酸乙酯
(ethyl thiocyanate)
$C_3H_5NS=87$
$C_2H_5SCN$
I
m/z

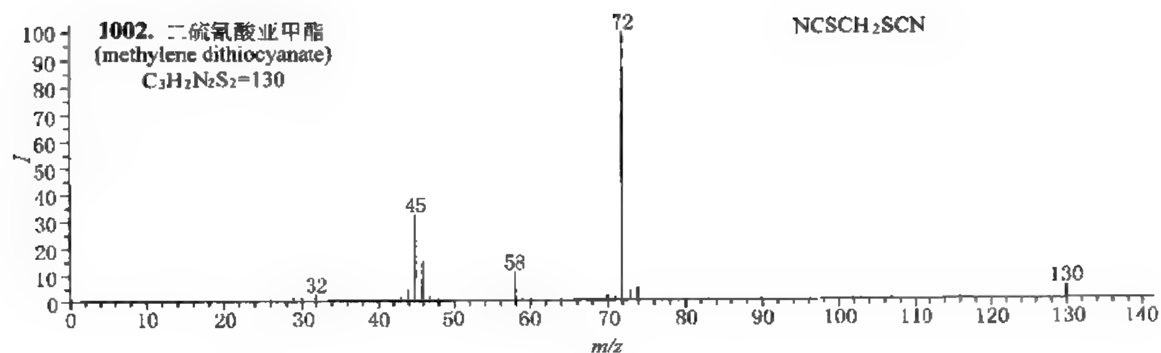
999. 硫氰酸丙酯
(propyl thiocyanate)
$C_4H_7NS=101$
$CH_3(CH_2)_2SCN$
I
m/z

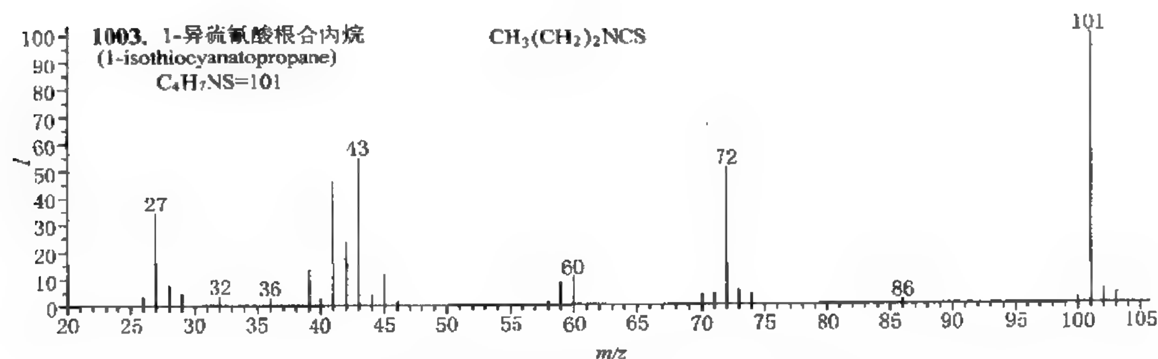



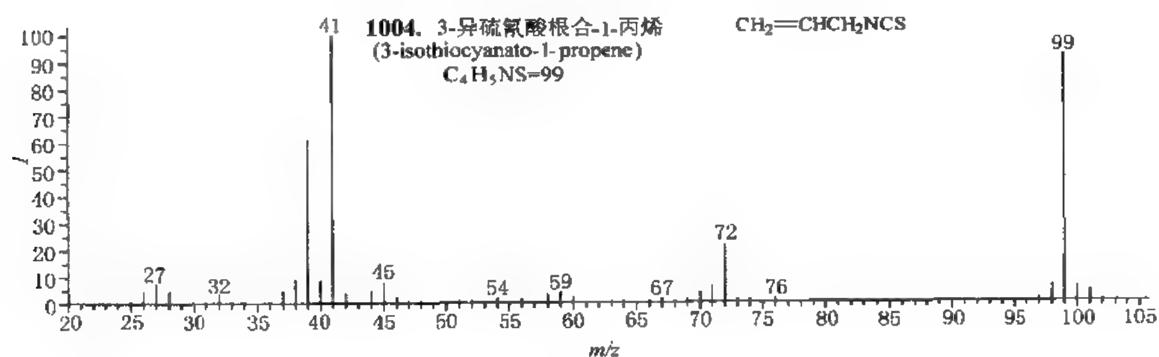
1000. 硫氰酸苯酯
(phenyl thiocyanate)
$C_7H_5NS=135$
SCN
I
m/z

1001. 硫氰酸苄醇酯
(benzylalcohol thiocyanate)
$C_8H_7NS=149$
$CH_2SCN$
I
m/z

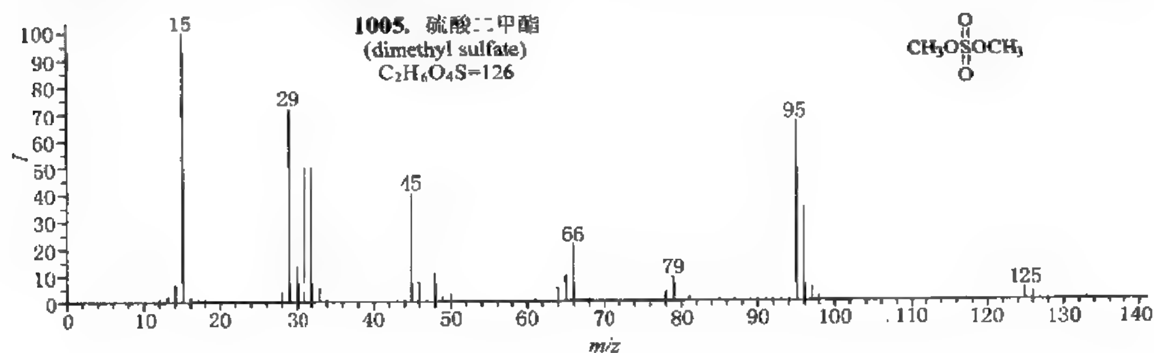



## 八、硫酸酯类

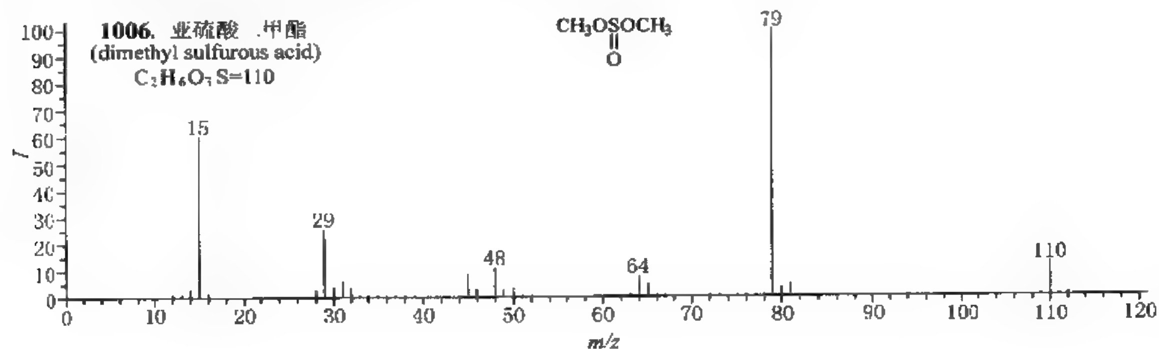
硫酸二甲酯（1005）的裂解途径有两条，即 $M-CH_2O-CH_2O$ 和 $M-OCH_3-CH_2O$。

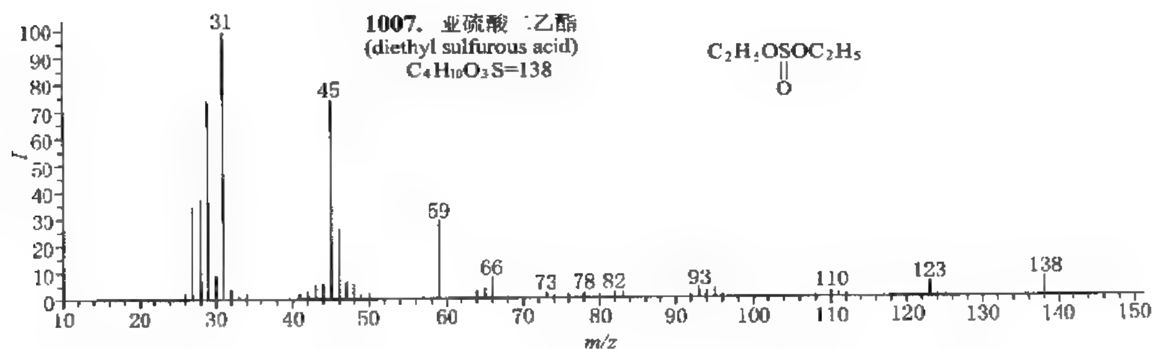


## 九、亚硫酸酯类

（1）亚硫酸二甲酯（10006）的主要裂解是 M—$OCH_3$。

（2）亚硫酸二乙酯（10007）有麦氏重排离子 M—$C_2H_4$ 和 M—$OC_2H_5$，另有重要的乙醇离子 $m/z$ 46 及其继续的 α-裂解离子 $m/z$ 45 和 31。

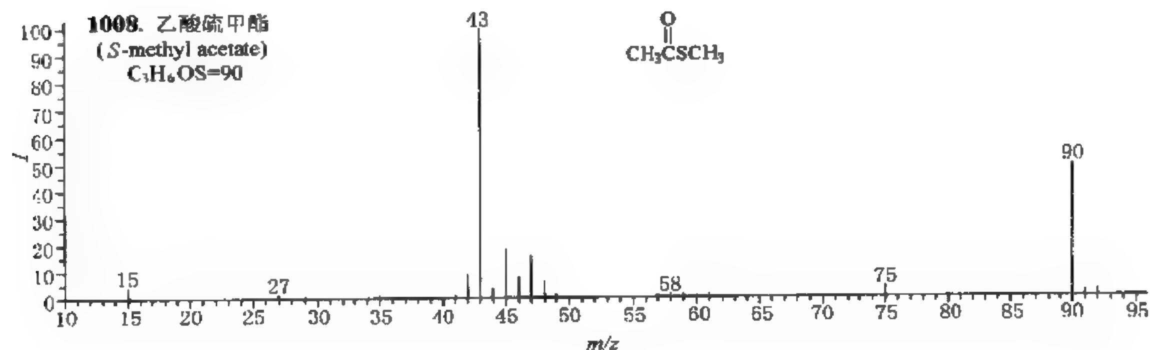


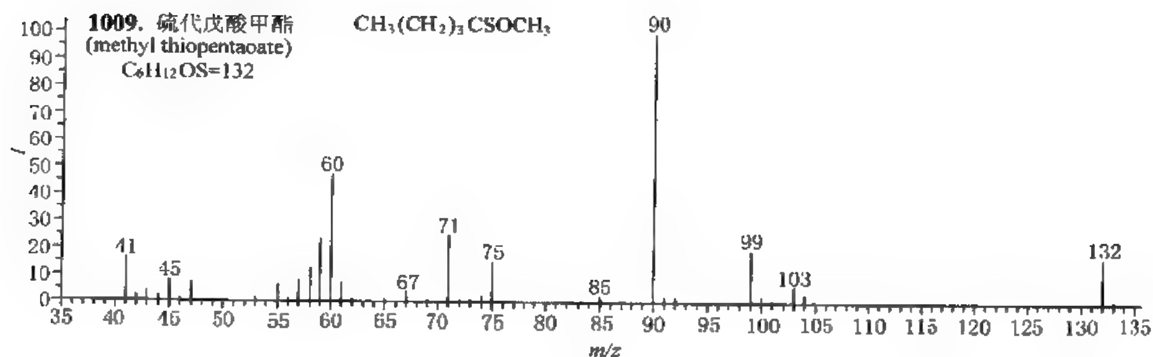




## 十、硫代羧酸酯类

（1）乙酸硫甲酯（1008）的主要碎片离子有 $^+SCH_3$ 和 $CH_3CO^-$。

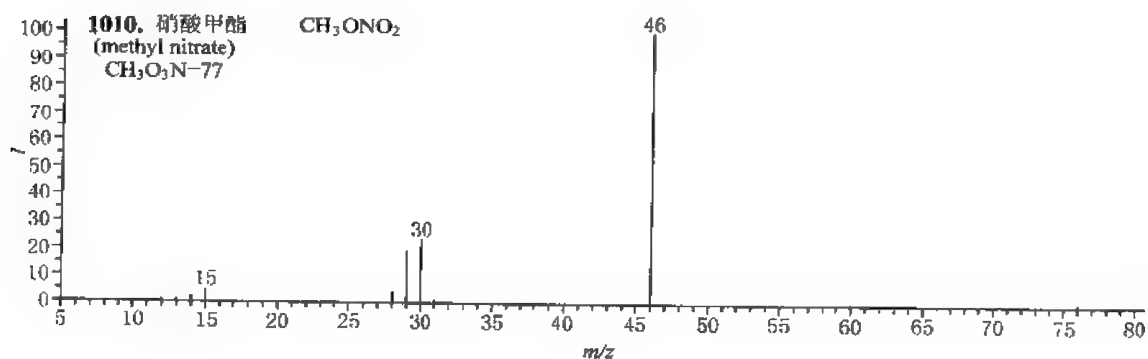
（2）硫代戊酸甲酯（1009）的主要碎片离子是 M—$OCH_3$ 和麦氏重排失去 $C_3H_6$。

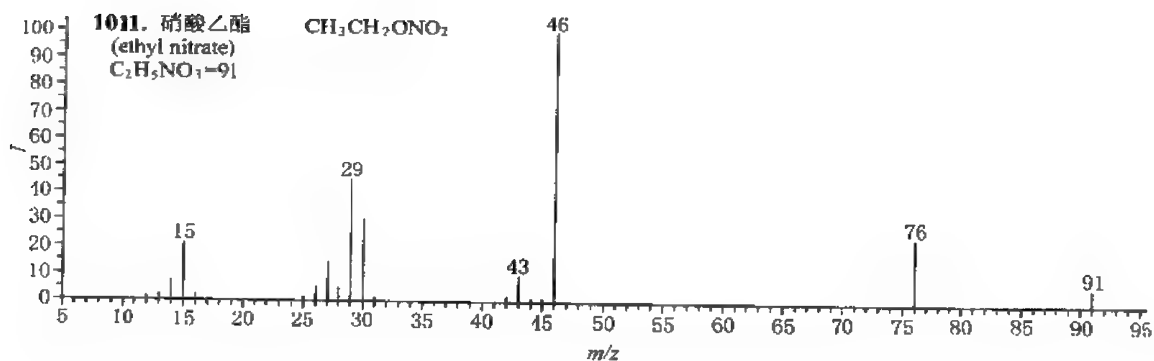


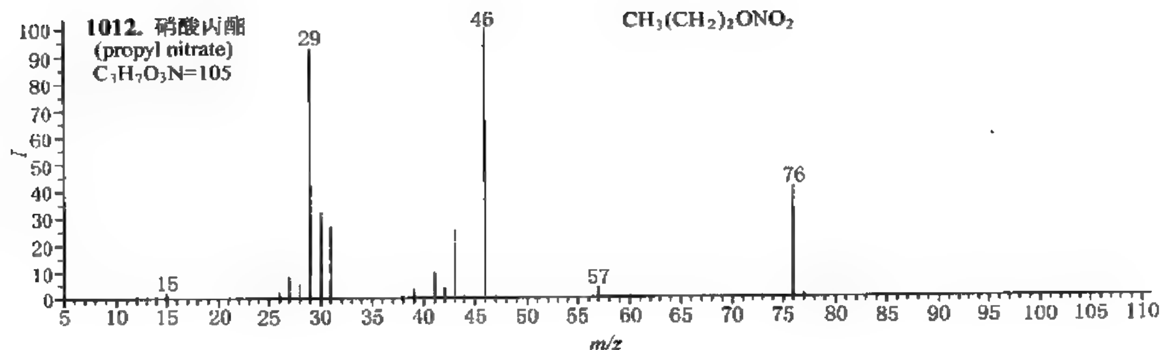



## 十一、硝酸酯类

硝酸甲酯（1010）有 M－H 离子，硝酸乙酯（1011）有 M－$CH_3$ 离子和硝酸丙酯（1012）有 M－$C_2H_5$ 离子，三者都是 $CH_2={}^+ONO_2$（*m/z* 76）。另外三者都有硝基离子 *m/z* 46 和亚硝基离子 *m/z* 30。

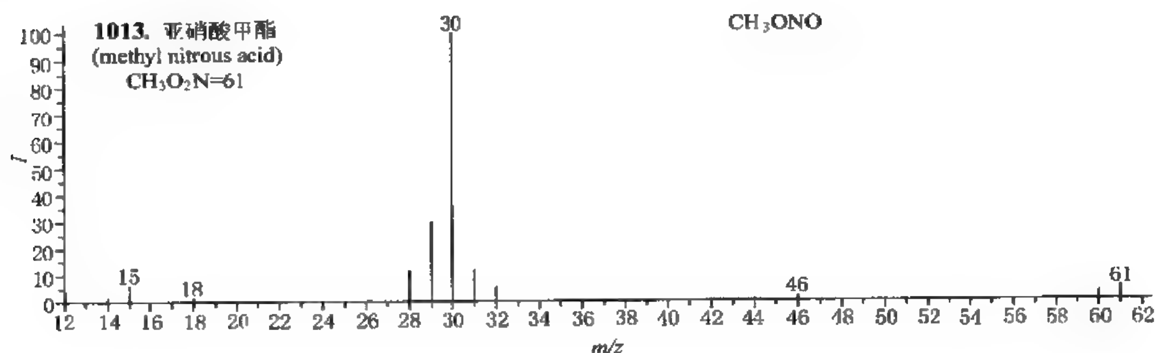


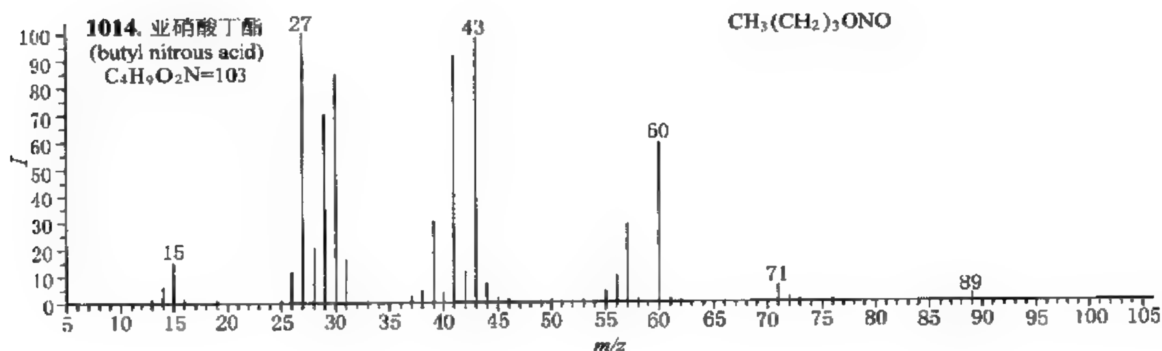






## 十二、亚硝酸酯类

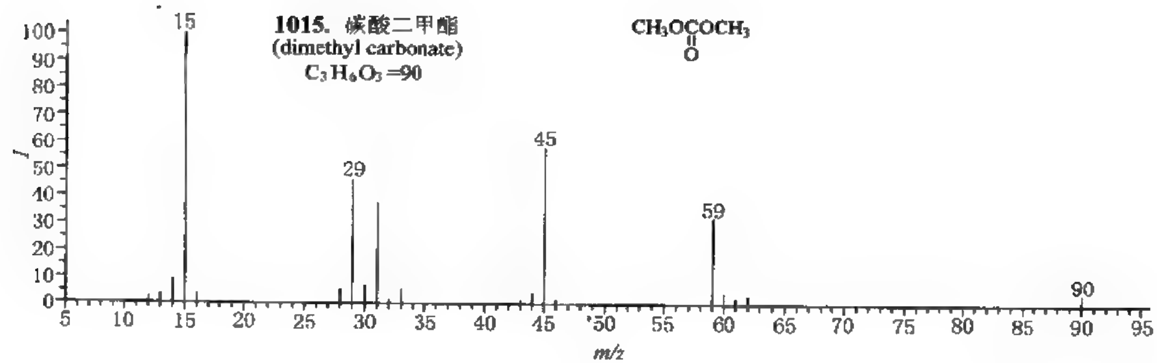
亚硝酸甲酯（1013）和亚硝酸丁酯（1014）都有离子 $m/z$ 30（$^+NO$），后者还有 $M-C_3H_7$ 离子。

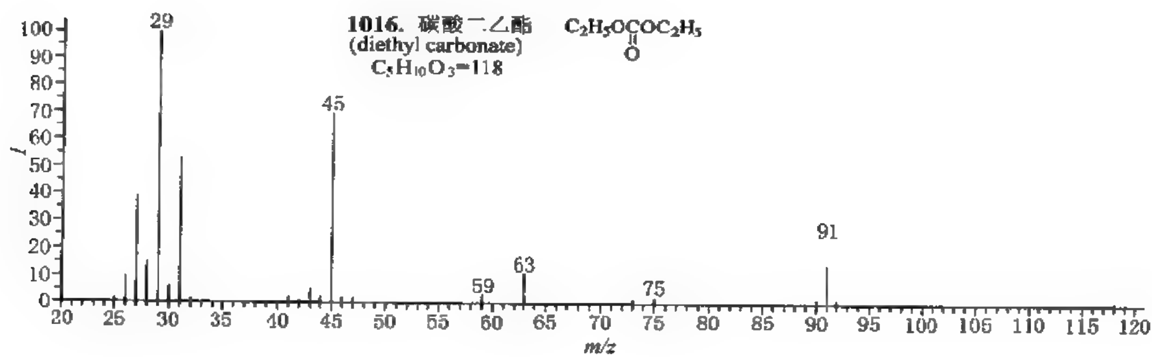



## 十三、碳 酸 酯 类

碳酸二甲酯（1015）和碳酸二乙酯（1016）都有离子 $m/z$ 45，可能是重排裂解产生的羧基离子。


1015. 碳酸二甲酯
(dimethyl carbonate)
C3H6O3=90
CH3OCOCH3
O
I
m/z
15
29
45
59
90

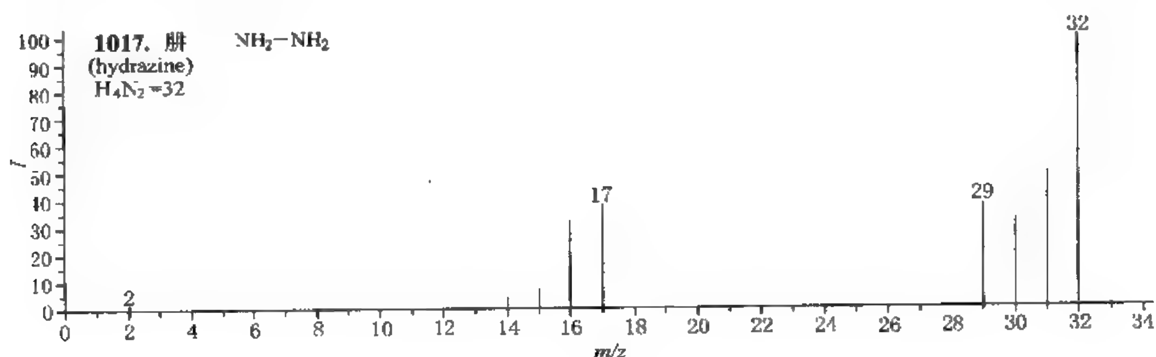

1016. 碳酸二乙酯
(diethyl carbonate)
C5H10O3=118
C2H5OCOC2H5
O
I
m/z
29
45
59
63
75
91

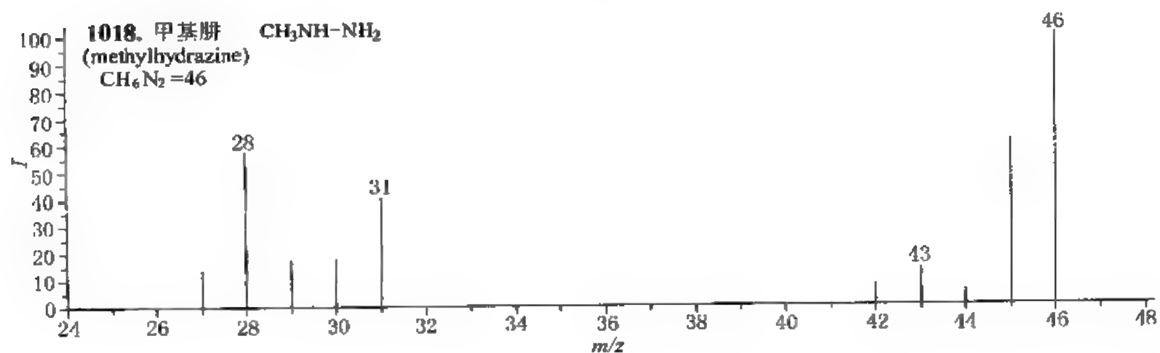
# 第八章　肼和腈

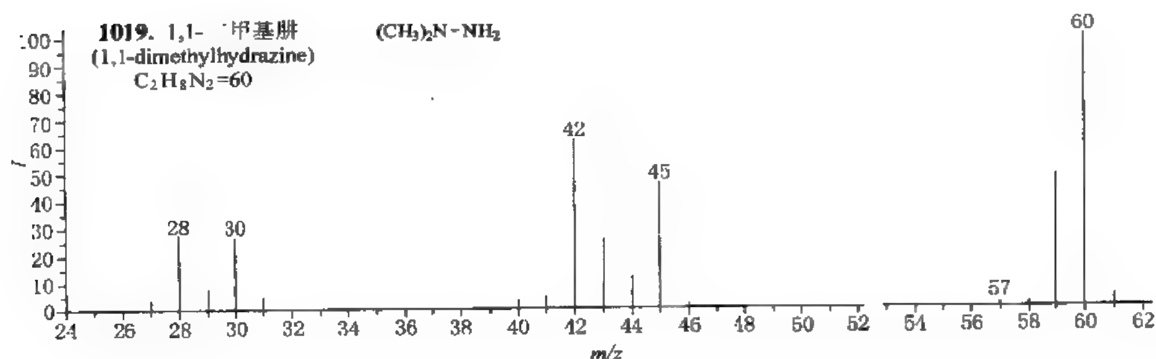
## 第一节　肼　类

### 一、脂肪肼类

(1) 肼 (1017) 本身有M−1，M−2和M−3离子，另外有氨离子 ($NH_3^{+\cdot}$) 和氨基离子 ($^+NH_2$)。

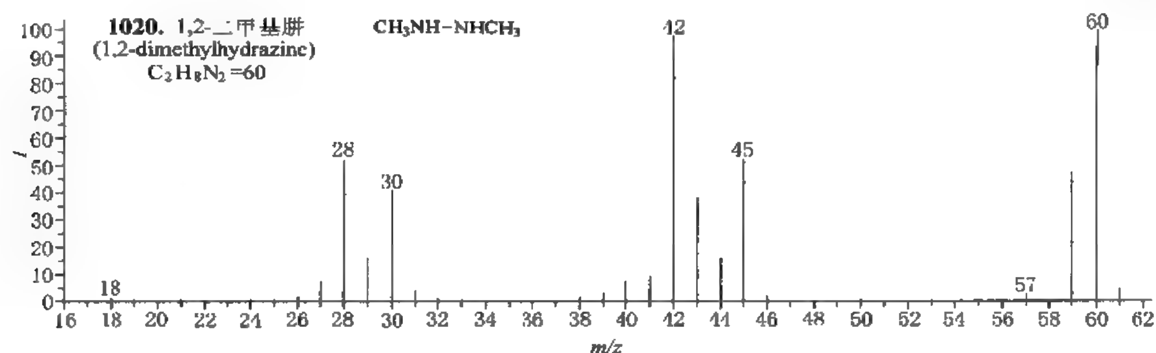


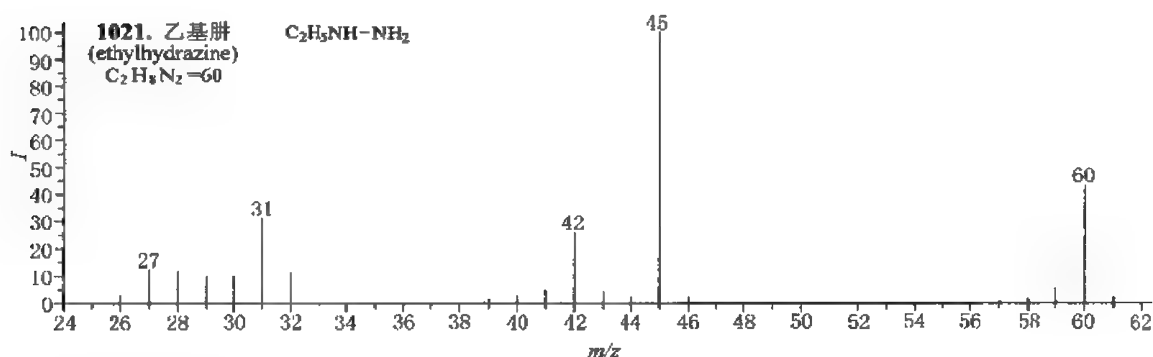



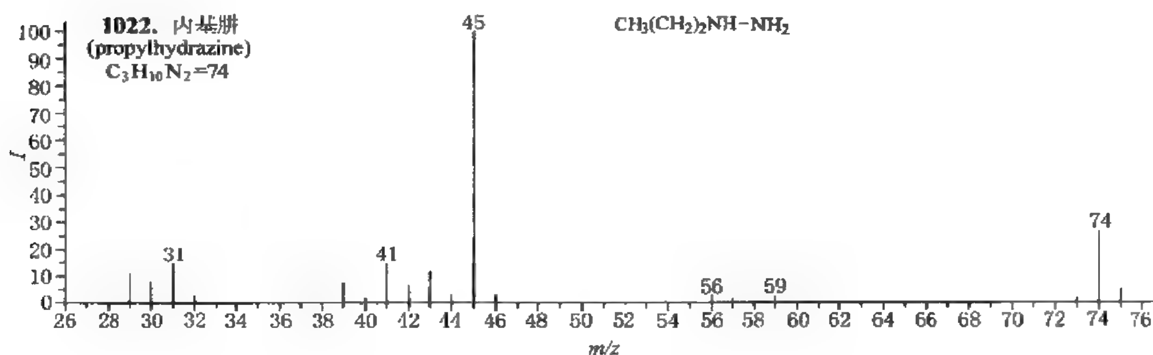



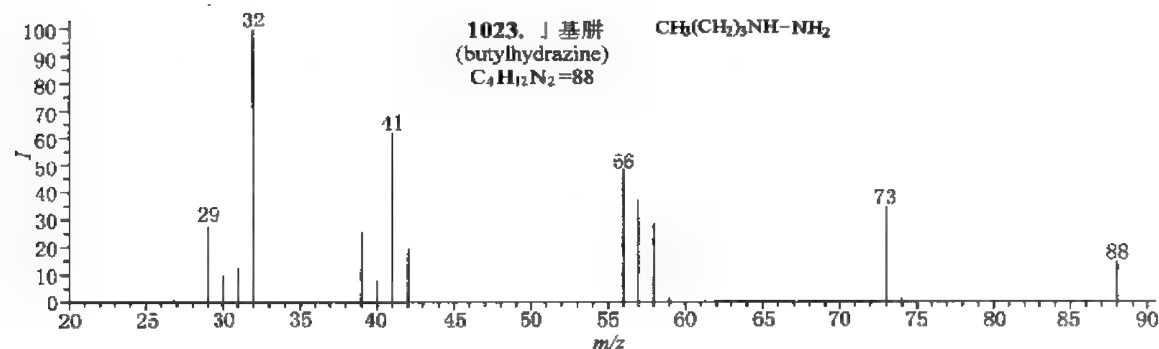
（2）烷基肼类（1018～1025）的一般裂解是失去氢或烷基。

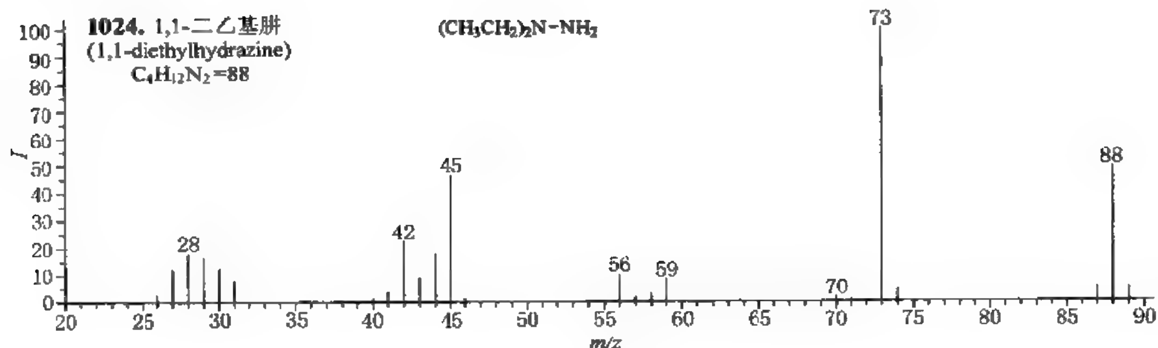
（3）环肼类（1026）也有 M－1 离子，*N*-氨基氮杂环己烷（1026）的 $m/z$ 44 离子可能是 $M-C_4H_8$。

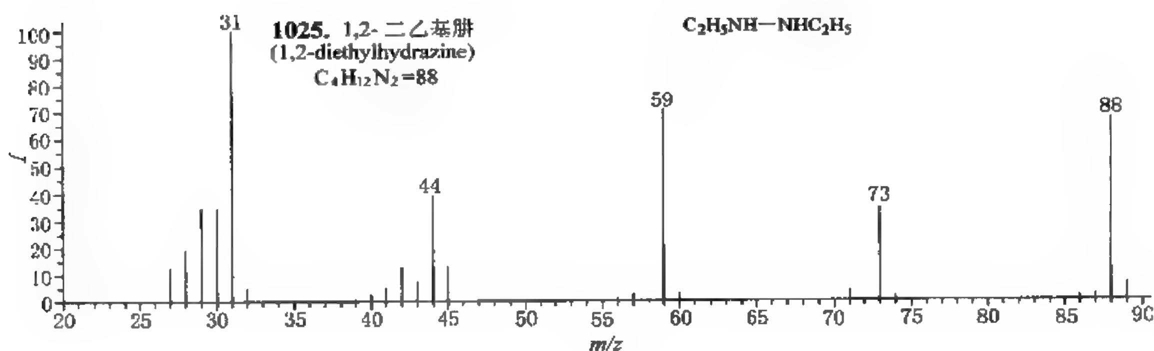


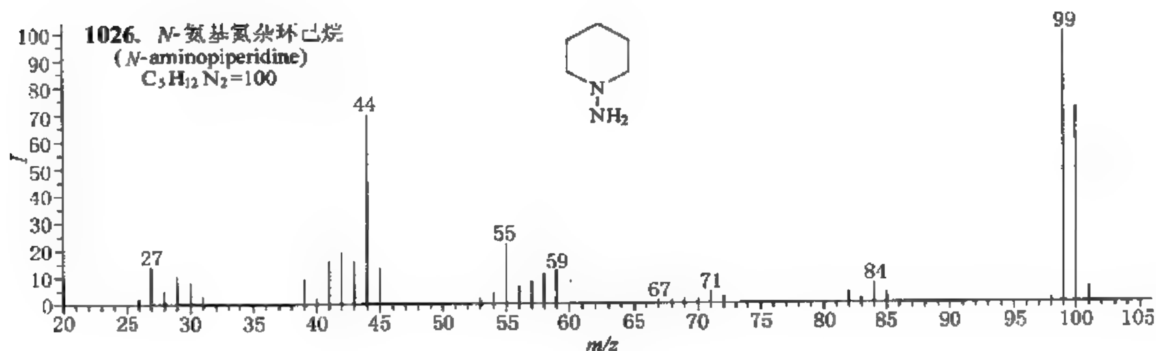





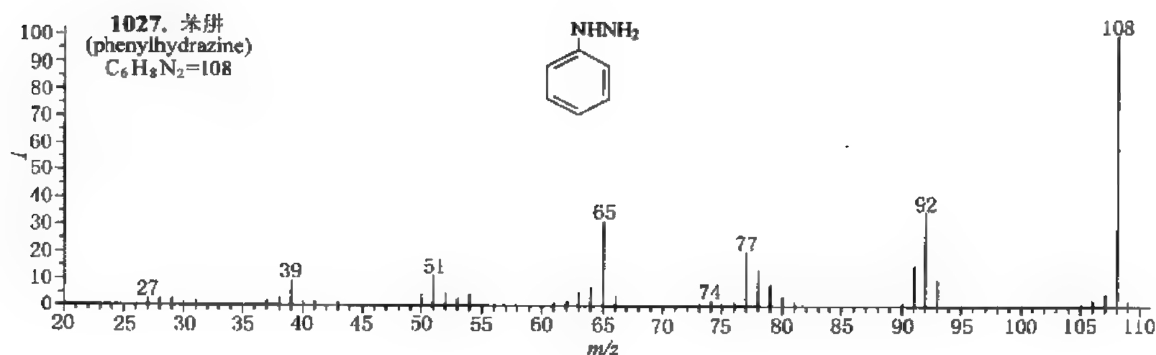

## 二、芳香肼类

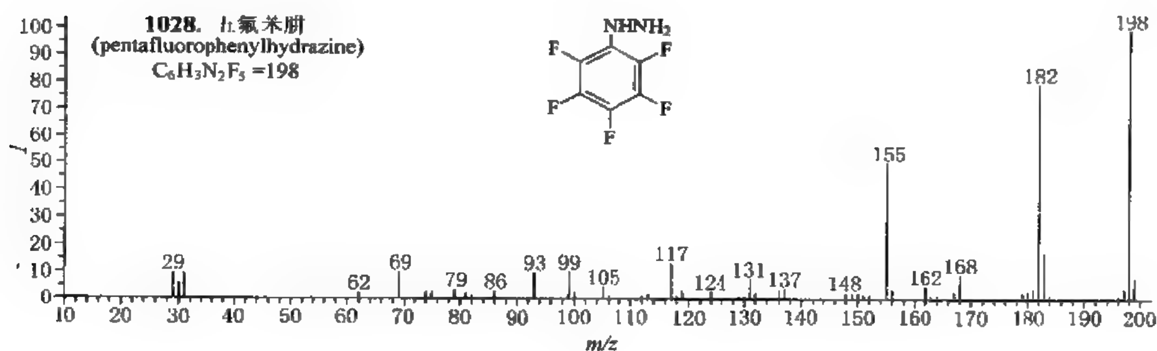
(1) 苯肼类（1027～1031）的裂解途径是 M—$NH_2$—CNH。

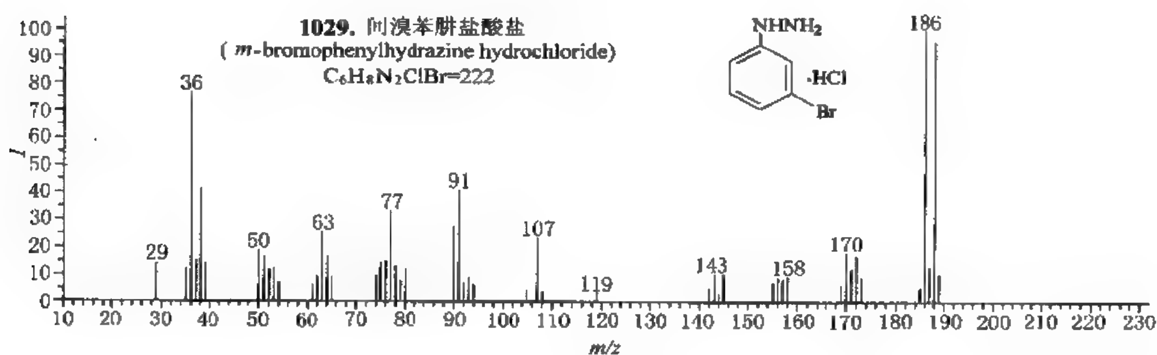
(2) N-甲基苯肼（1031）的裂解途径是 M—$CH_3$—$NNH_2$。

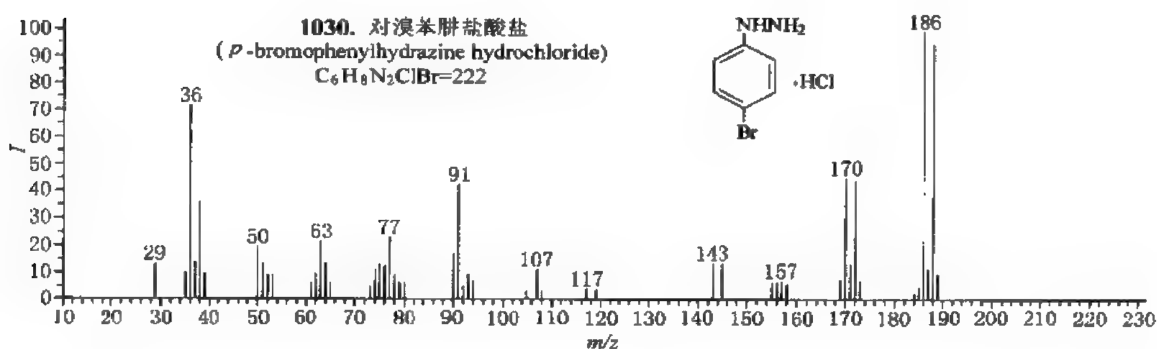
(3) 2,4-二硝基苯肼（1032）的裂解途径是 M—$NO_2$—$NO_2$ 和 M—$NO_2$—NO—$NH_2$。

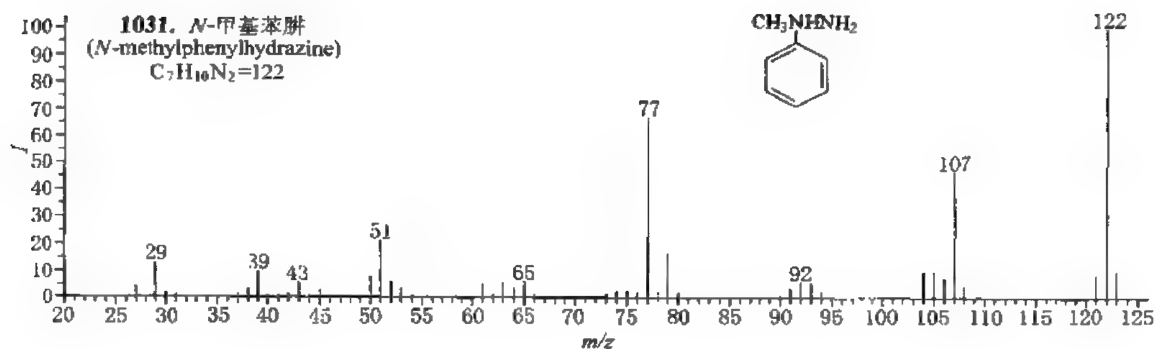
(4) 1,2-二苯基肼（1033）的主要裂解是 M—$NC_6H_5$ 和 M—$NHC_6H_5$。

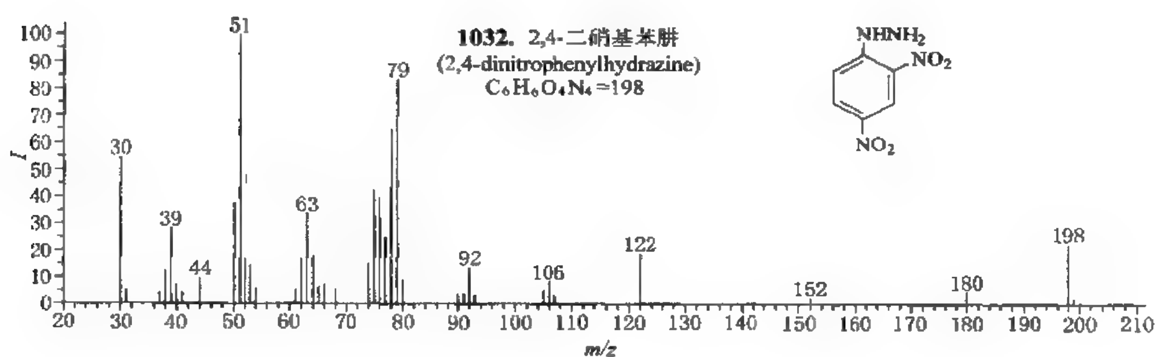

1027. 苯肼
(phenylhydrazine)
$C_6H_8N_2$=108
NHNH₂
108
92
77
74
65
51
39
27
I
m/z

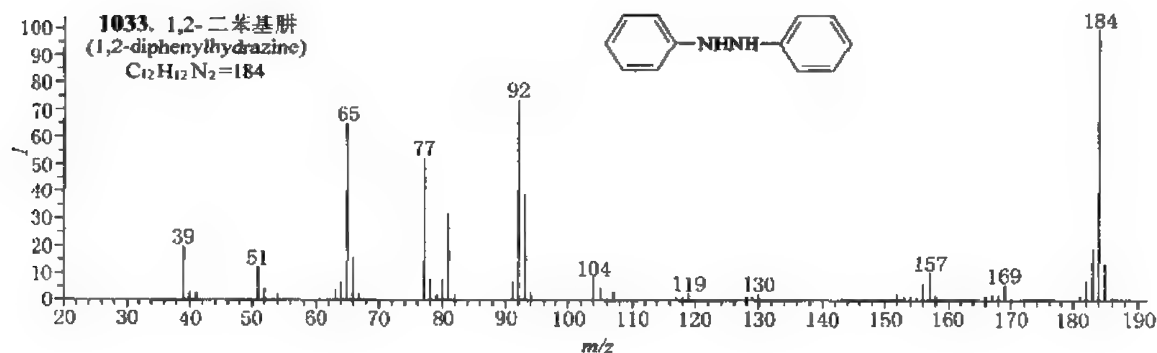

1028. 五氟苯肼
(pentafluorophenylhydrazine)
$C_6H_3N_2F_5$ =198
NHNH₂
F
198
182
155
168
162
148
137
131
124
117
105
99
93
86
79
69
62
29
I
m/z


1029. 间溴苯肼盐酸盐
( m-bromophenylhydrazine hydrochloride)
$C_6H_8N_2ClBr$=222
NHNH₂
·HCl
Br
186
170
158
143
119
107
91
77
63
50
36
29
I
m/z


1030. 对溴苯肼盐酸盐
( p-bromophenylhydrazine hydrochloride)
$C_6H_8N_2ClBr$=222
NHNH₂
·HCl
Br
186
170
157
143
117
107
91
77
63
50
36
29
I
m/z



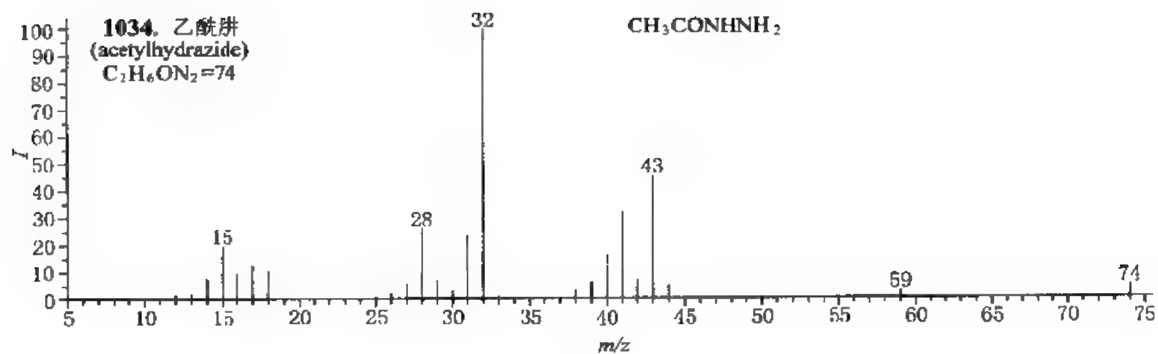

## 三、酰 肼 类

(1) 乙酰肼 (1034)、草酰二肼 (1035) 和碳酰二肼 (1036) 都有$^{+}$CONHNH$_2$ 离子 ($m/z$ 59) 和 NH$_2$NH$_2^{+\cdot}$ 离子 ($m/z$ 32)。

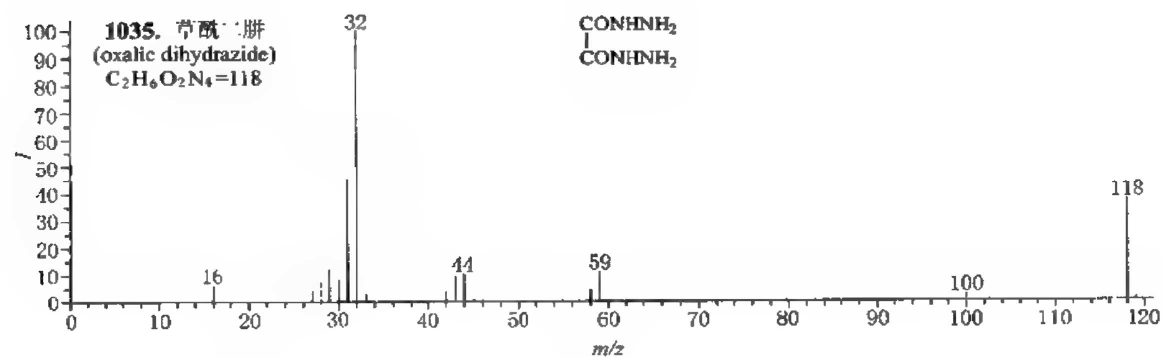
(2) 苯甲酰肼 (1037) 的裂解途径是 M−NHNH$_2$−CO−C$_2$H$_2$。

(3) 乙酰苯肼 (1038) 的主要裂解是 M−CH$_2$CO 和 M−CH$_3$CO。

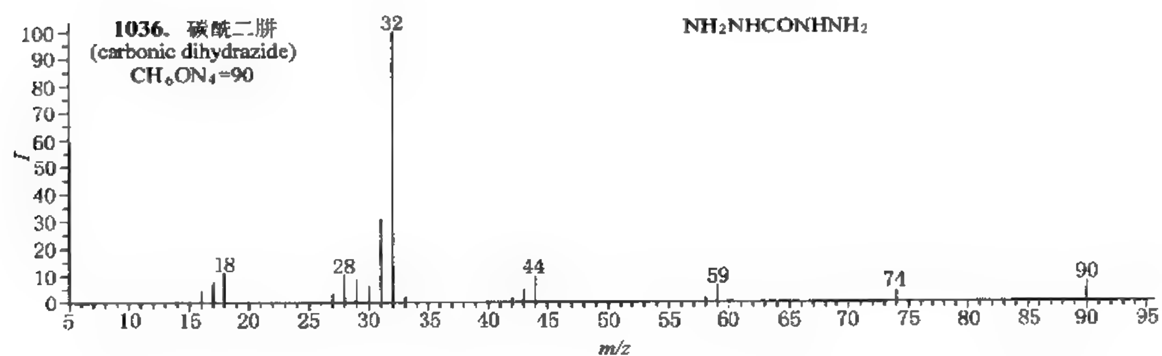
(4) 2-呋喃甲酰肼 (1039) 的裂解途径是 M−NHNH$_2$−CO。



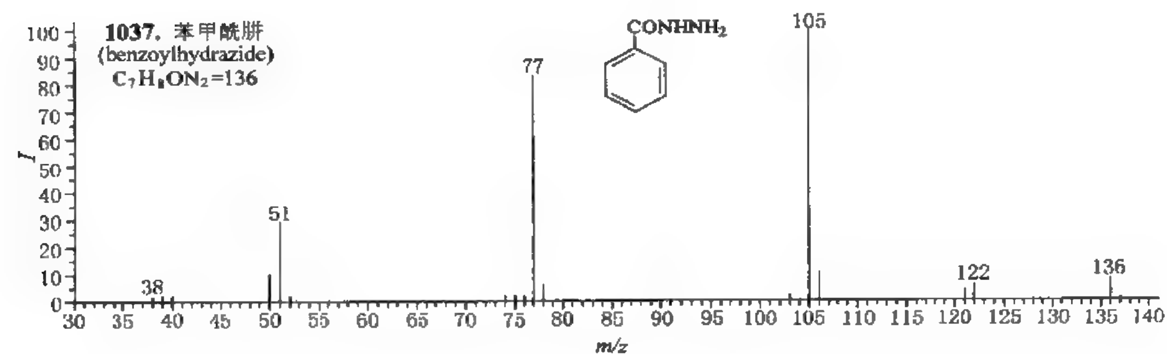
1034. 乙酰肼
(acetylhydrazide)
C2H6ON2=74
CH3CONHNH2
15
28
32
43
59
74
m/z
I

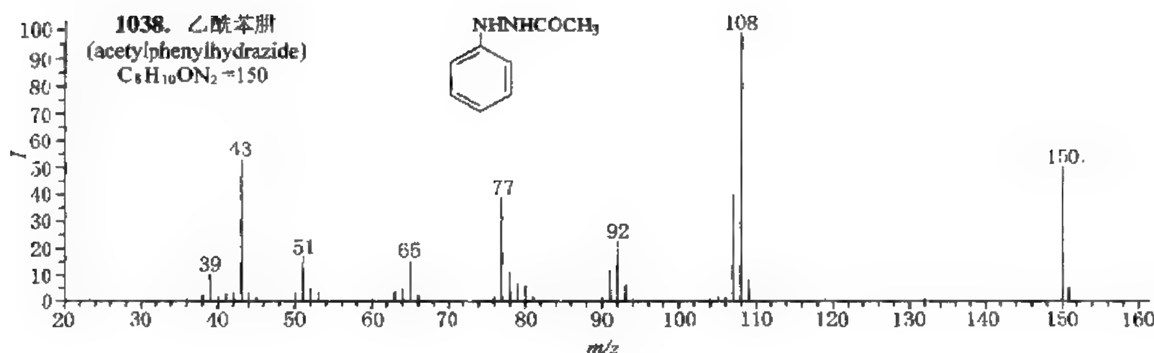
1035. 草酰二肼
(oxalic dihydrazide)
C2H6O2N4=118
CONHNH2
CONHNH2
16
32
44
59
100
118
m/z
I

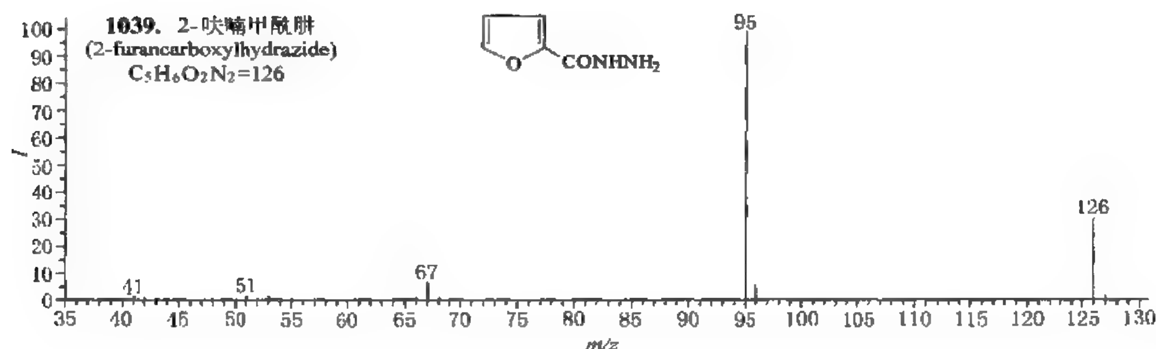



1036. 碳酰二肼
(carbonic dihydrazide)
CH6ON4=90
NH2NHCONHNH2
18
28
32
44
59
74
90
m/z
I

1037. 苯甲酰肼
(benzoylhydrazide)
C7H8ON2=136
CONHNH2
38
51
77
105
122
136
m/z
I




# 第二节 腈 类

## 一、脂肪腈类

(1) 氢氰酸（1040）、乙腈（1041）、丙腈（1042）和戊腈（1043）的裂解有强的 M－H 离子。丙腈尚有 $C_2H_4^{+\cdot}$ 离子，十二腈（1044）有很多偶数质量的离子，它们都是逐一失去烷基的产物。

(2) 溴化氰（1045）的裂解生成溴离子和氰基离子。

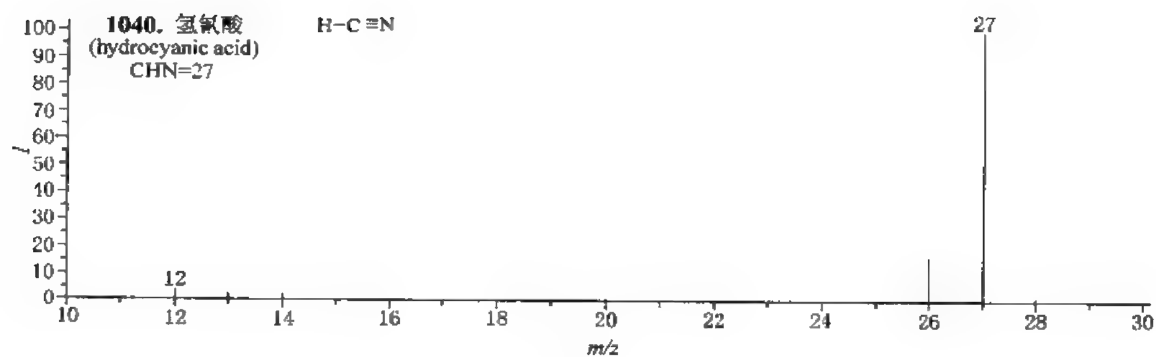
(3) 氰基乙酰胺（1046）主要进行两种 α-裂解生成 M－$NH_2$ 和 M－$CH_2CN$ 离子。

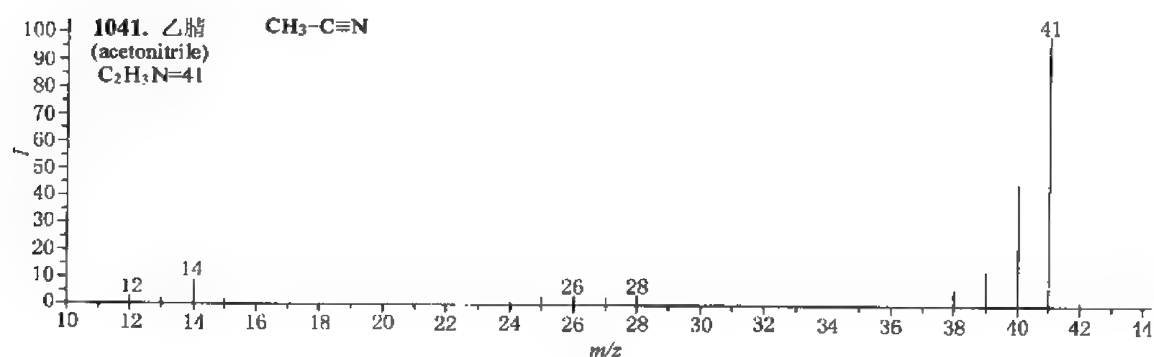
(4) 乙二腈（1047）的分子离子只作对半裂解，丙二腈（1048）、丁二腈（1049）、甲基丙二腈（1050）和二甲基丙二腈（1051）都有 M－HCN 离子，己二腈（1052）和辛二腈（1053）都有 M－$CH_2CN$ 离子。

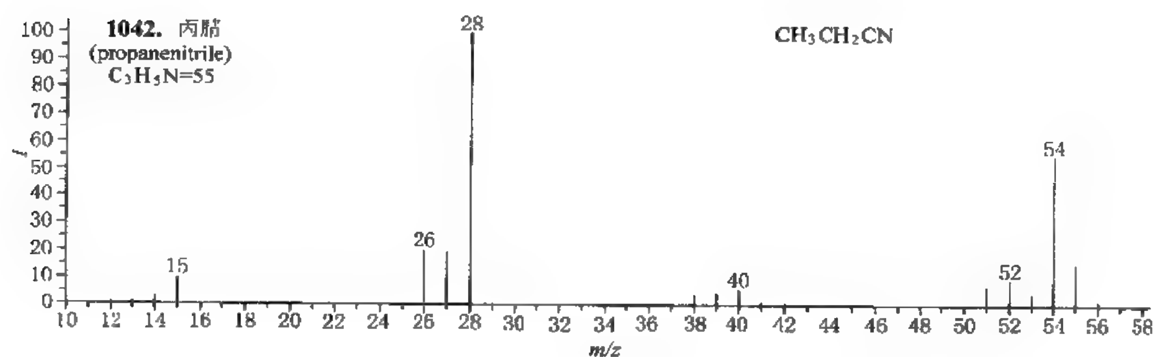
(5) 丁烯二腈（1054）和 3-己烯二腈（1055）都有 M－HCN 离子，后者尚有 M－$CH_2CN$ 离子。

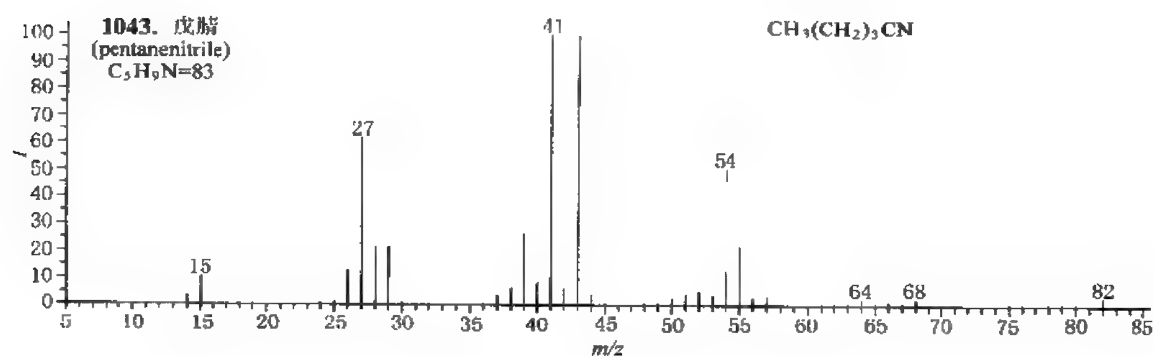
(6) 丁炔二腈（1056）的主要裂解是 M－CN。

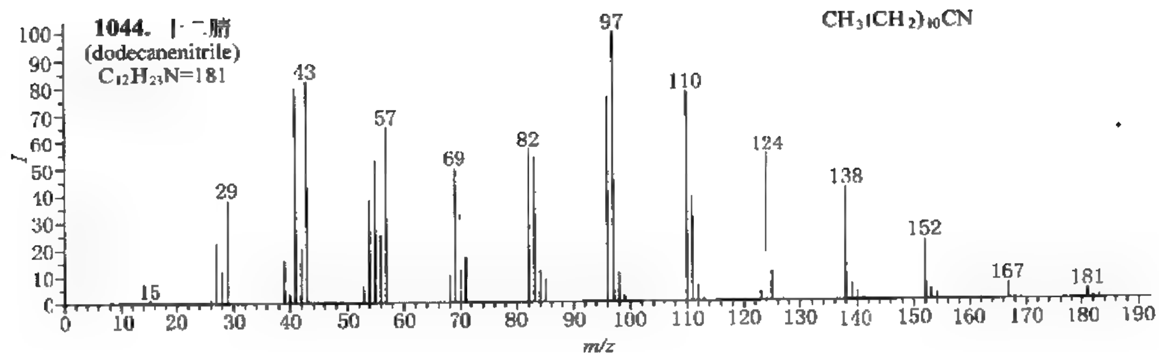
(7) 二乙腈胺（1057）的主要裂解是 M－H－HCN。

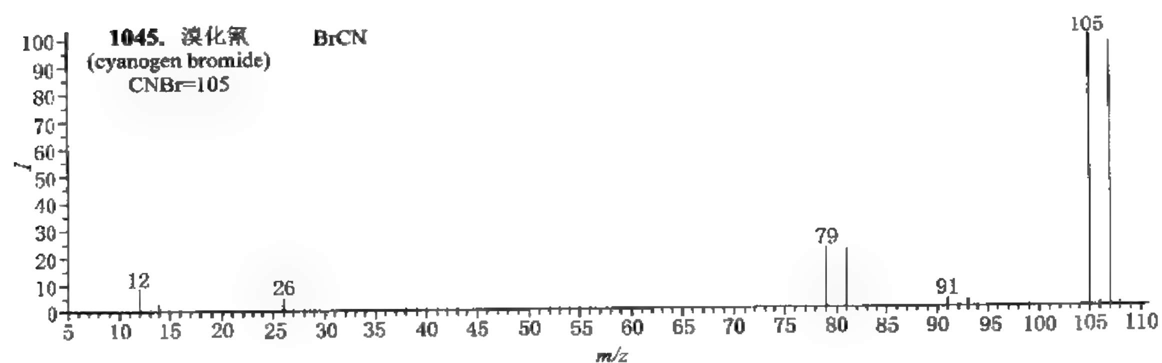

1040. 氢氰酸
(hydrocyanic acid)
CHN=27
H−C≡N
27
12
I
m/z

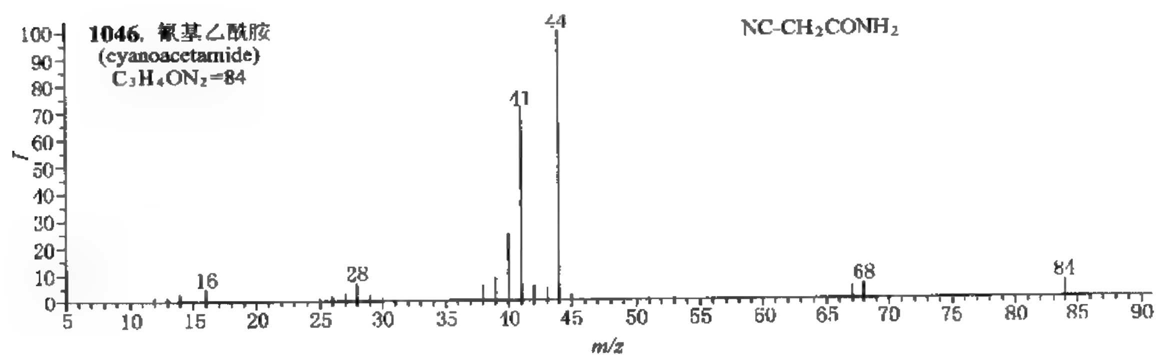

1041. 乙腈
(acetonitrile)
C₂H₃N=41
CH₃−C≡N
41
12
14
26
28
I
m/z

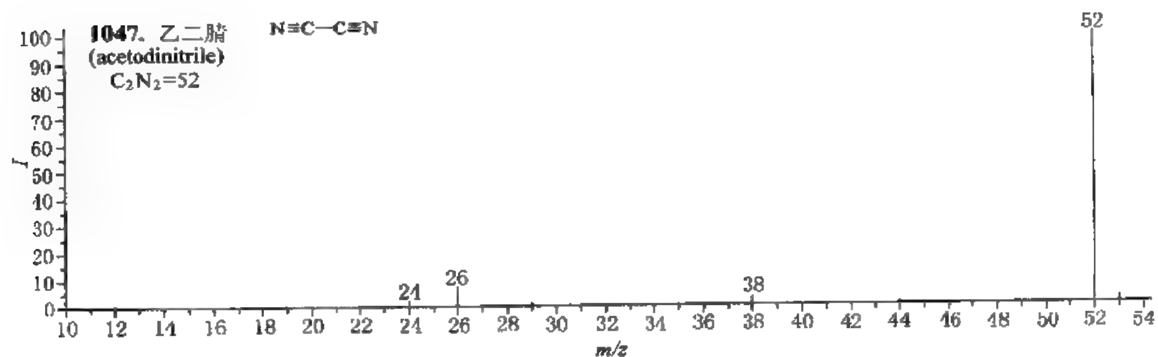

1042. 丙腈
(propanenitrile)
C₃H₅N=55
CH₃CH₂CN
28
26
15
40
52
54
I
m/z

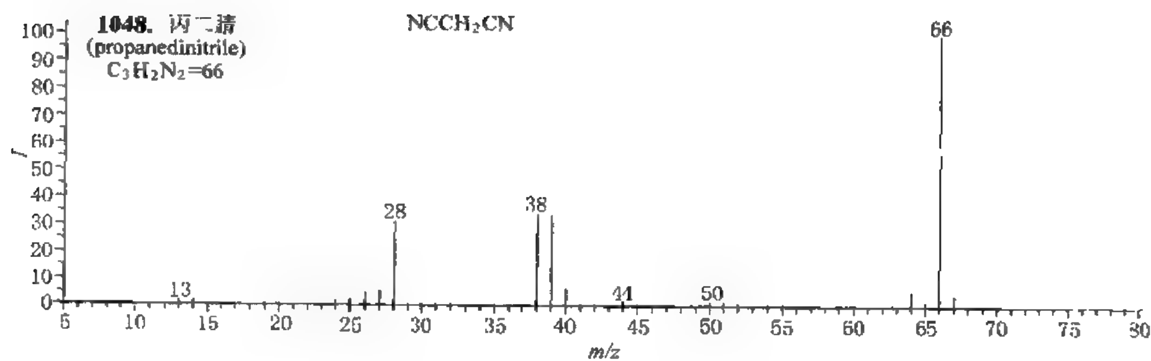

1043. 戊腈
(pentanenitrile)
C₅H₉N=83
CH₃(CH₂)₃CN
41
27
54
15
64
68
82
I
m/z


1044. 十二腈
(dodecanenitrile)
C12H23N=181
CH3(CH2)10CN
I
m/z

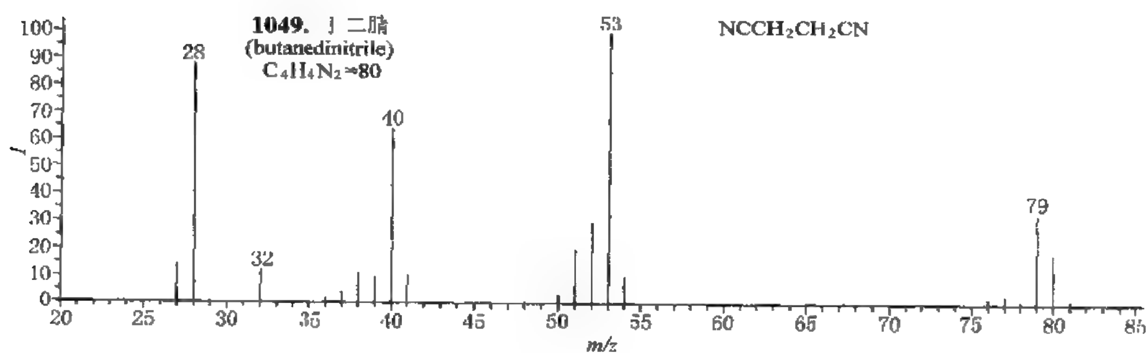

1045. 溴化氰
(cyanogen bromide)
CNBr=105
BrCN
I
m/z


1046. 氰基乙酰胺
(cyanoacetamide)
C3H4ON2=84
NC-CH2CONH2
I
m/z

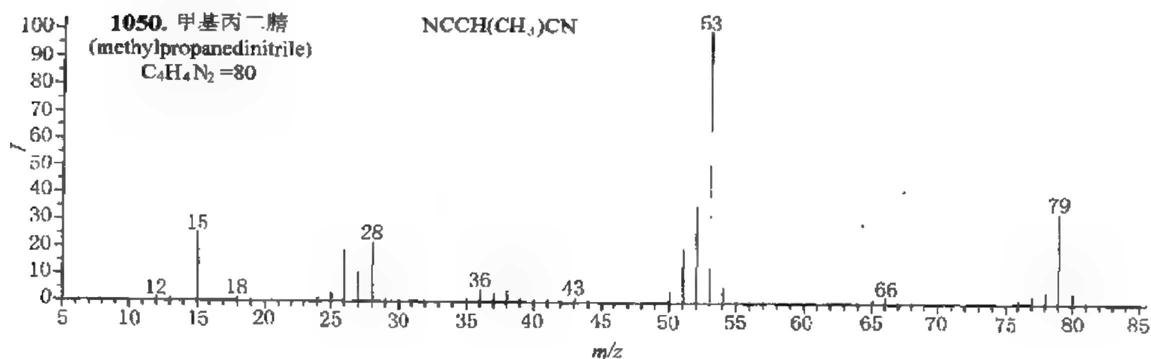

1047. 乙二腈
(acetodinitrile)
C2N2=52
N≡C—C≡N
I
m/z



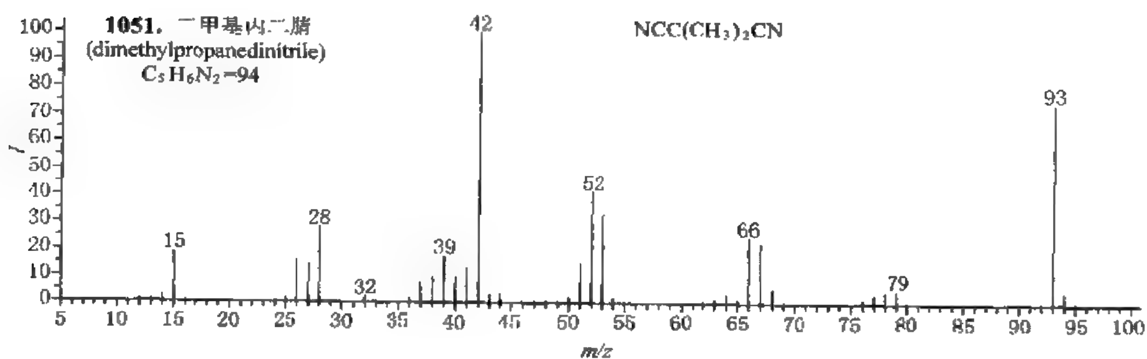
1048. 丙二腈
(propanedinitrile)
$C_3H_2N_2$=66
$NCCH_2CN$
66
38
28
13
44
50
I
m/z

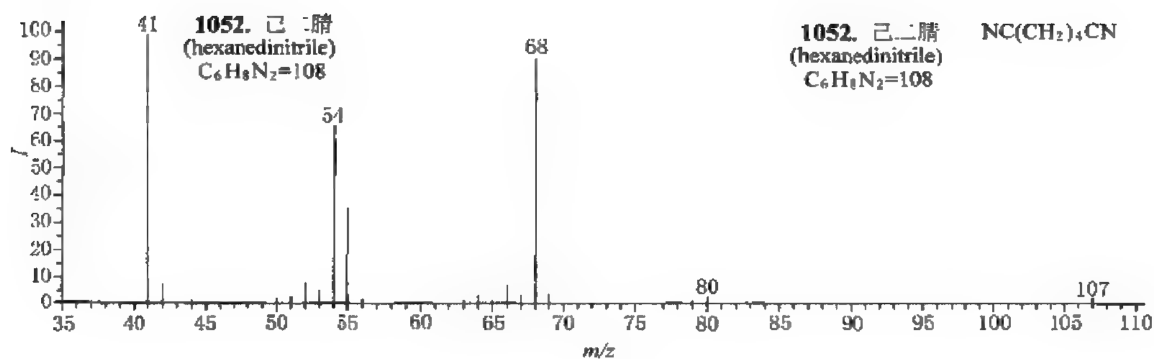
1049. 丁二腈
(butanedinitrile)
$C_4H_4N_2$=80
$NCCH_2CH_2CN$
53
28
40
79
32
I
m/z

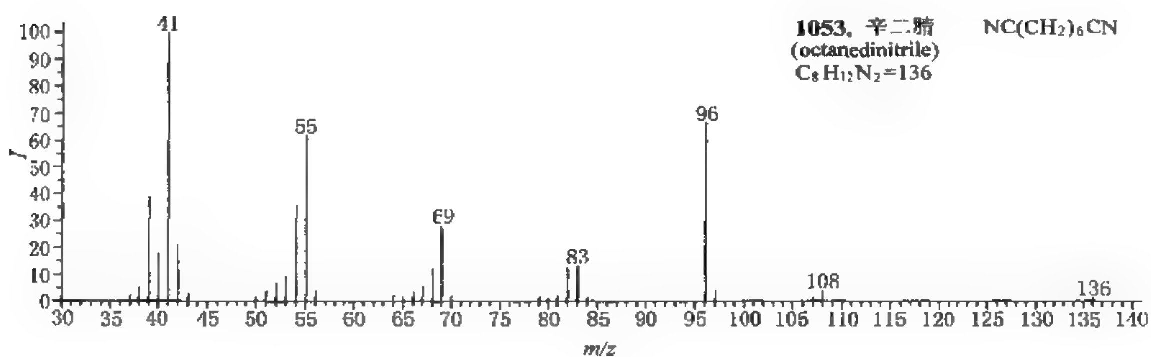
1050. 甲基丙二腈
(methylpropanedinitrile)
$C_4H_4N_2$=80
$NCCH(CH_3)CN$
53
79
15
28
36
12
18
43
66
I
m/z

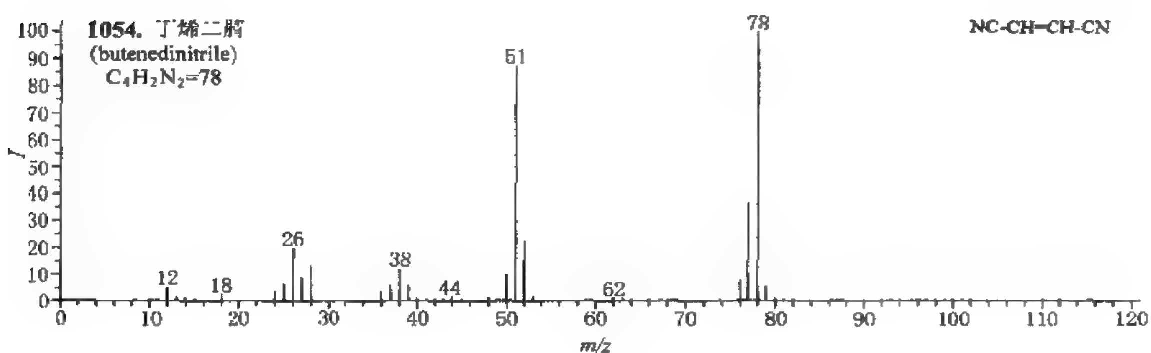
1051. 二甲基丙二腈
(dimethylpropanedinitrile)
$C_5H_6N_2$=94
$NCC(CH_3)_2CN$
42
93
52
28
66
15
39
32
79
I
m/z



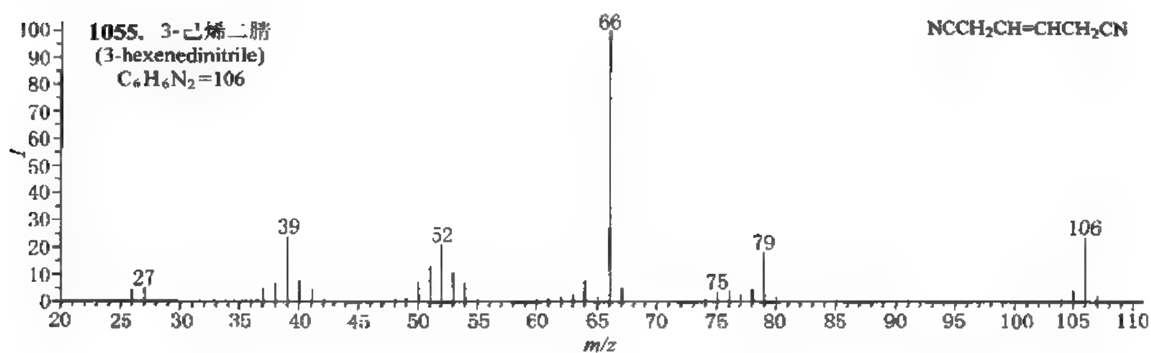
1052. 己 腈
(hexanedinitrile)
C6H8N2=108
1052. 己二腈 NC(CH2)4CN
(hexanedinitrile)
C6H8N2=108
41
54
68
80
107
I
m/z

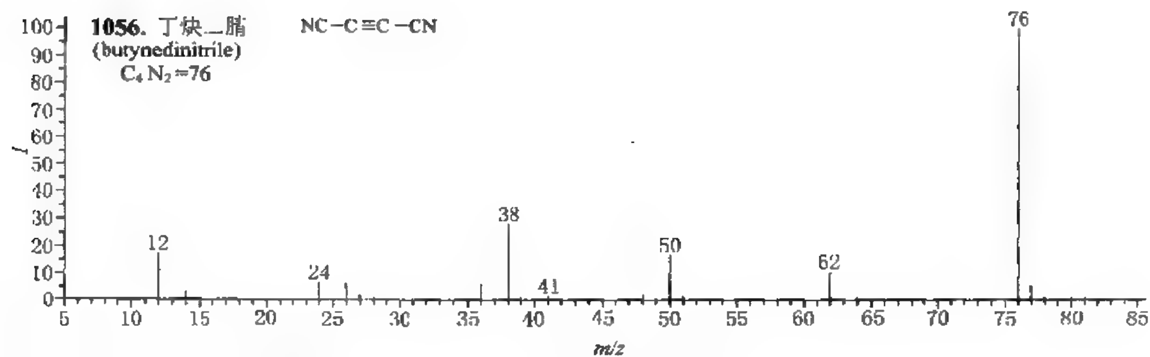
1053. 辛二腈 NC(CH2)6CN
(octanedinitrile)
C8H12N2=136
41
55
69
83
96
108
136
I
m/z

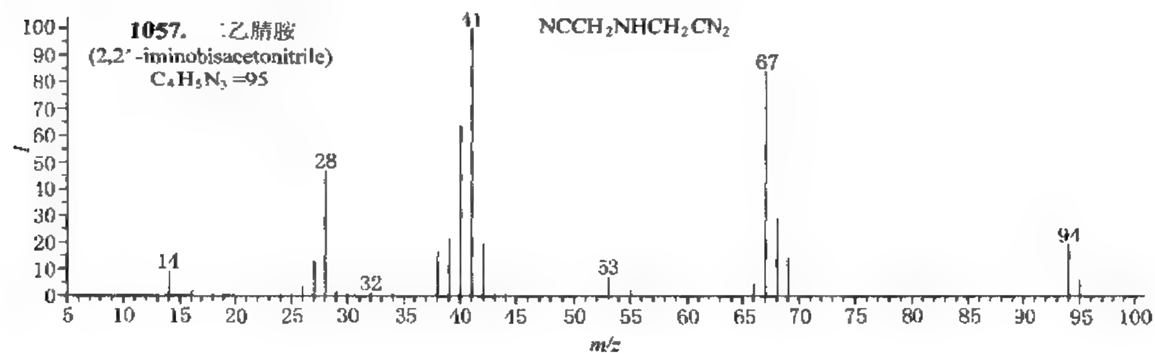



1054. 丁烯二腈
(butenedinitrile)
C4H2N2=78
NC-CH=CH-CN
12
18
26
38
44
51
62
78
I
m/z

1055. 3-己烯二腈
(3-hexenedinitrile)
C6H6N2=106
NCCH2CH=CHCH2CN
27
39
52
66
75
79
106
I
m/z

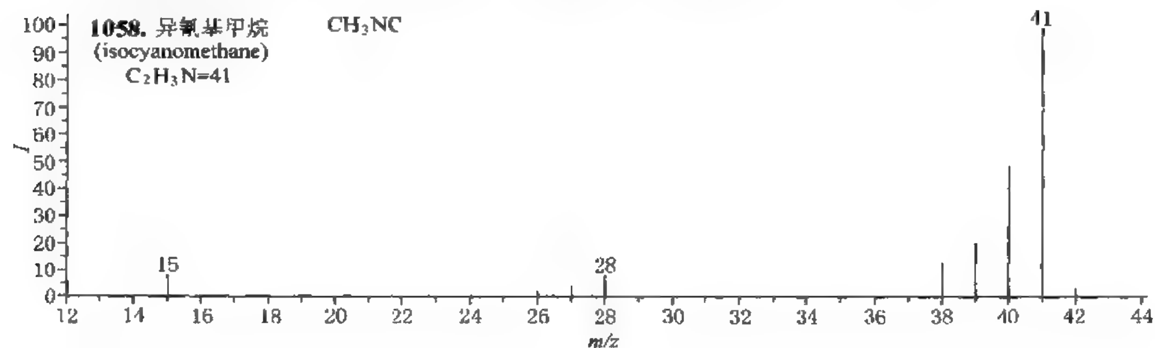


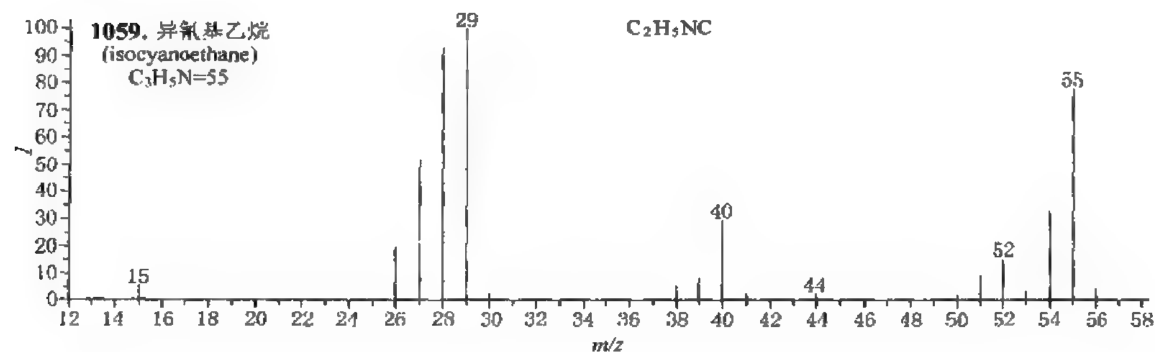




## 二、脂肪异腈类

（1）异氰基甲烷（1058）和异氰基乙烷（1059）都有强的 M−H 离子。

（2）异氰基乙烷（1059）尚有 $M-CH_3$ 和 M−NC 离子。



## 三、芳香腈类

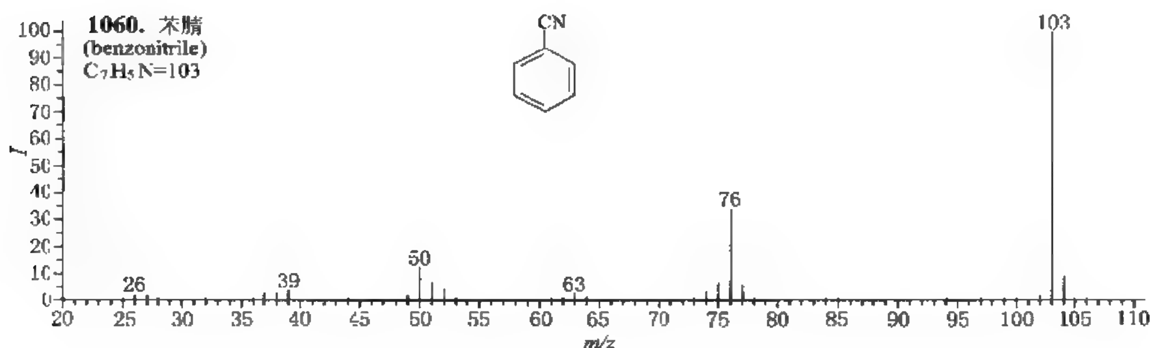
（1）苯腈（1060）和甲基苯腈（1061，1062）都有 M－HCN 离子，然后的裂解是失去乙炔。

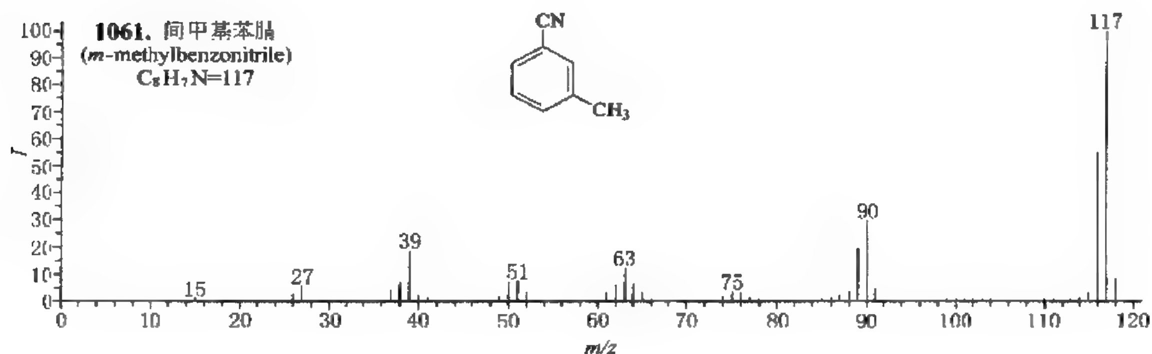
（2）甲苯腈类（1061，1062）尚有强的 M－H 离子，然后的裂解也是失去乙炔。

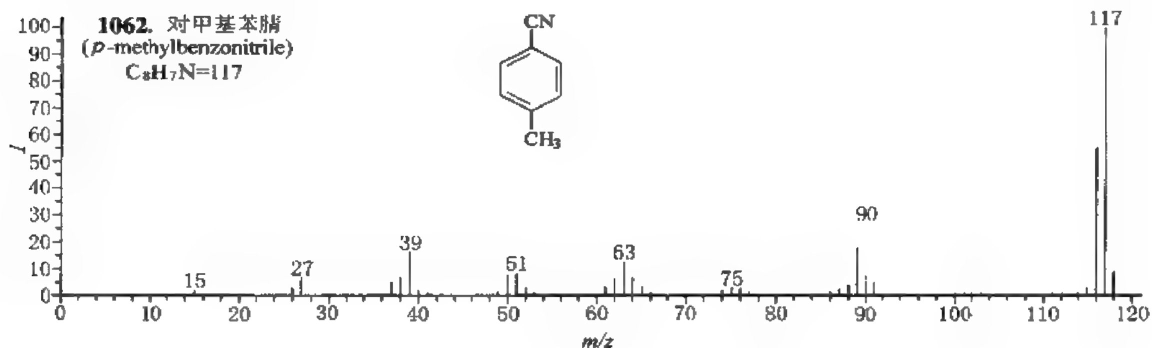
（3）五氟苯腈（1063）的主要裂解途径是 M－F 和 M－CF－F－F。

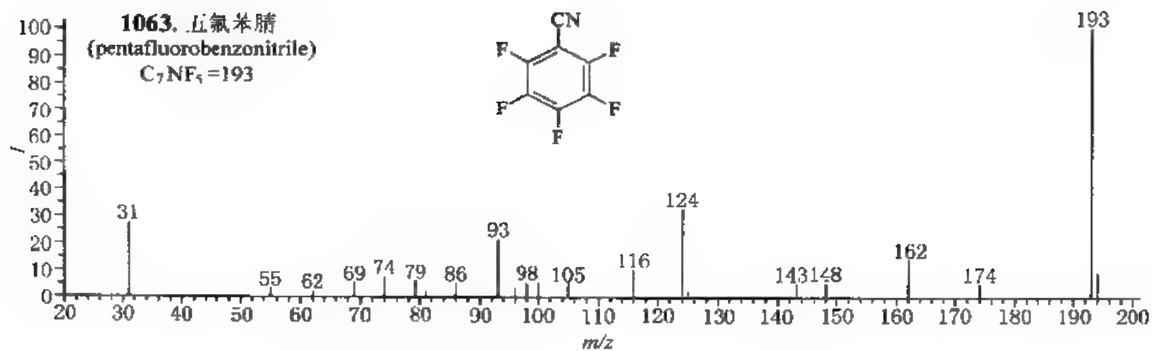
（4）苯二腈类（1064～1066）的裂解途径是 M－HCN－$C_2H_2$。

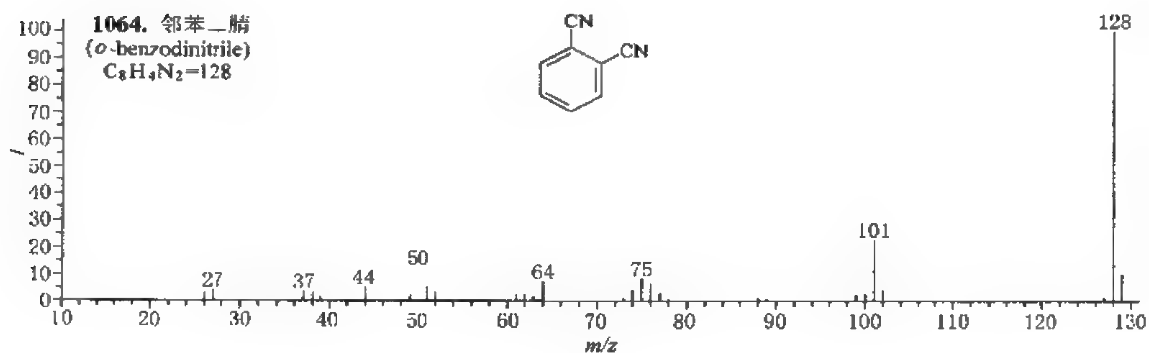
（5）氰基吡啶类（1067～1069）都是 M－HCN－$C_2H_2$。

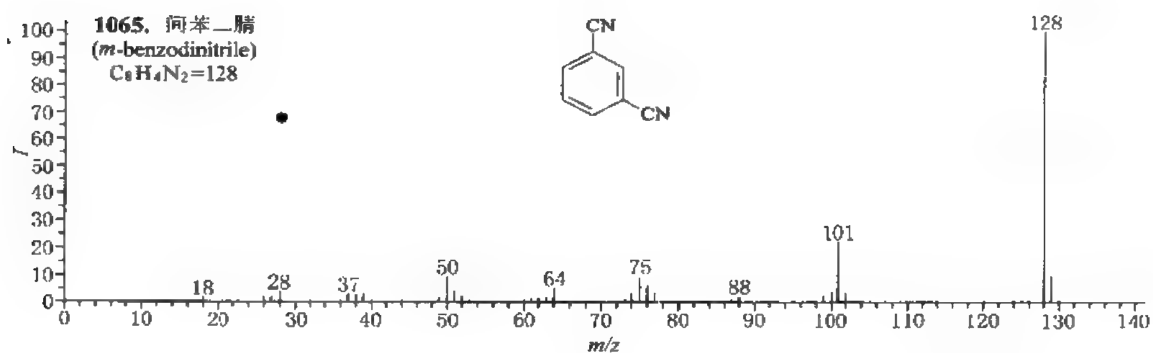


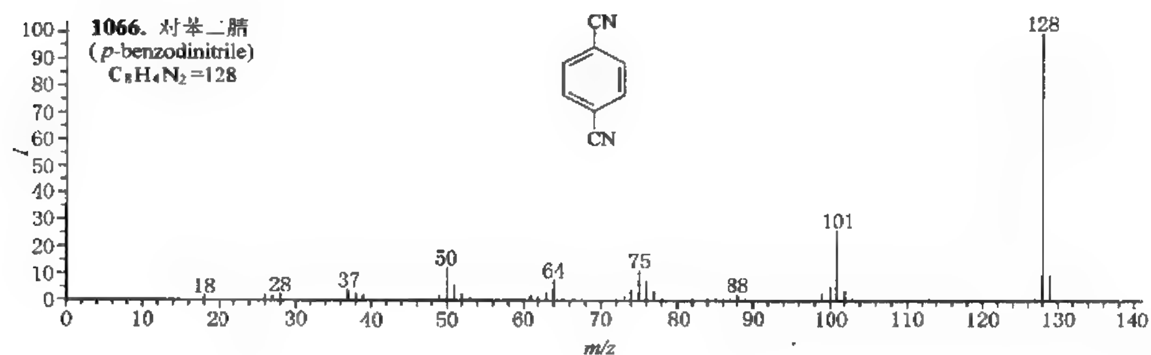



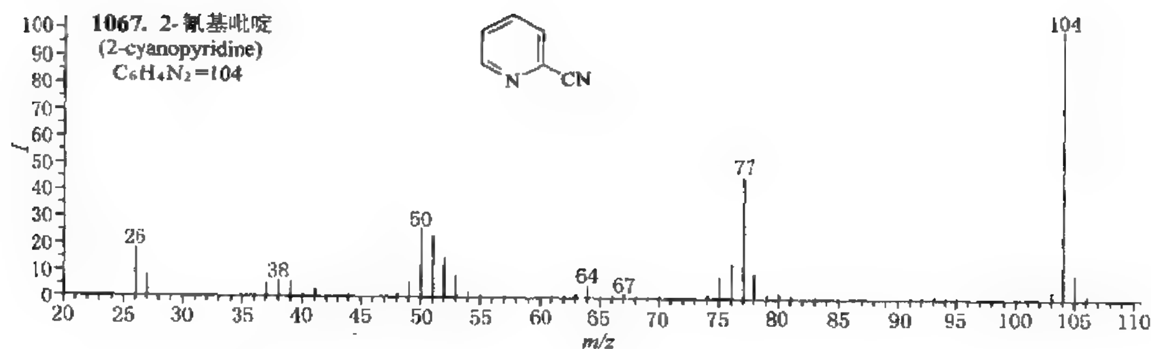



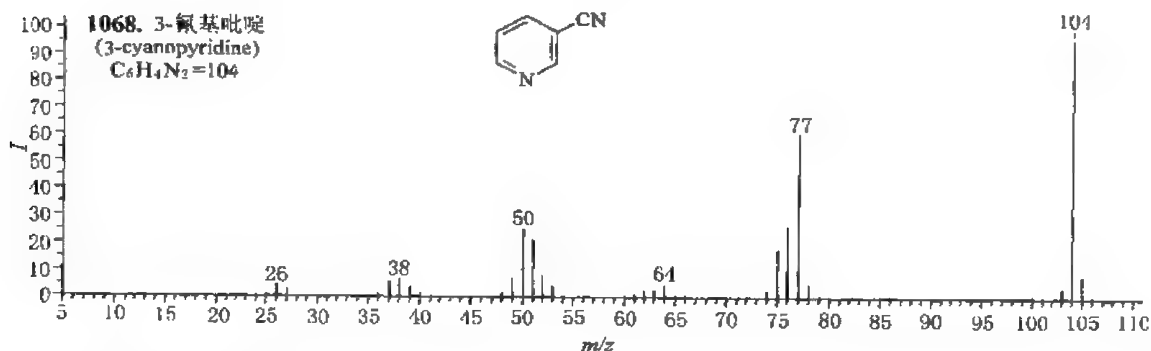

1063. 五氟苯腈
(pentafluorobenzonitrile)
$C_7NF_5$=193
CN
F
F
F
F
F
193
31
55
62
69
74
79
86
93
98
105
116
124
143
148
162
174
I
m/z

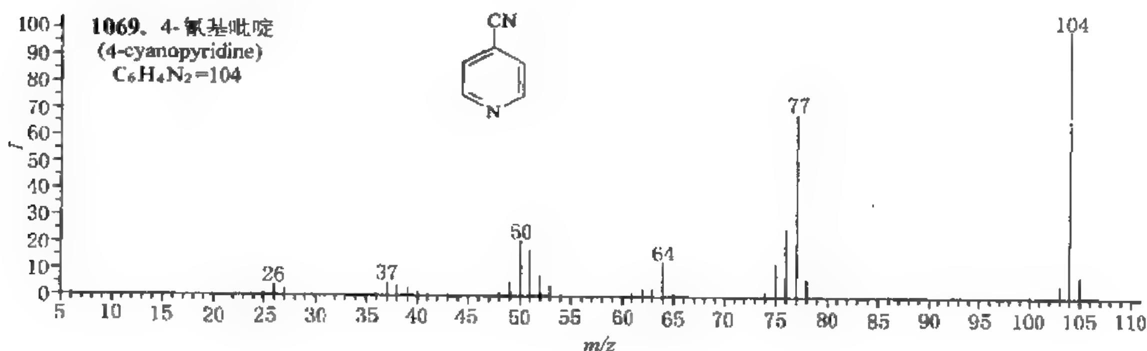

1064. 邻苯二腈
(o-benzodinitrile)
$C_8H_4N_2$=128
CN
CN
128
27
37
44
50
64
75
101
I
m/z


1065. 间苯二腈
(m-benzodinitrile)
$C_8H_4N_2$=128
CN
CN
128
18
28
37
50
64
75
88
101
I
m/z


1066. 对苯二腈
(p-benzodinitrile)
$C_8H_4N_2$=128
CN
CN
128
18
28
37
50
64
75
88
101
I
m/z



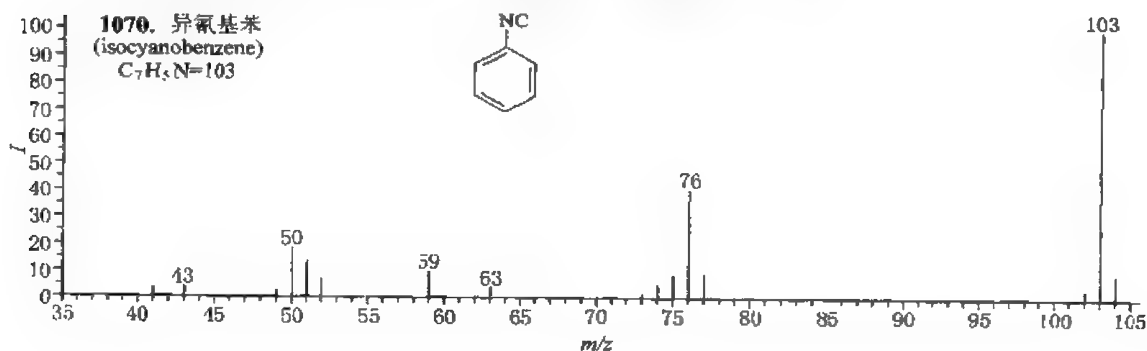



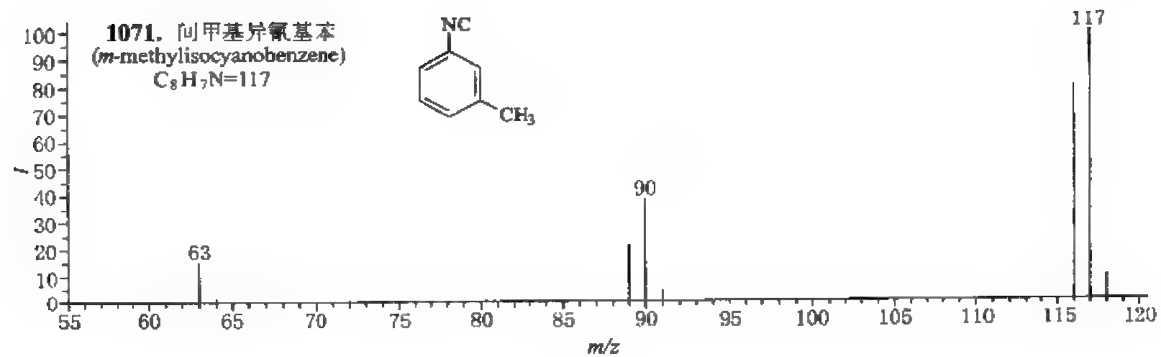



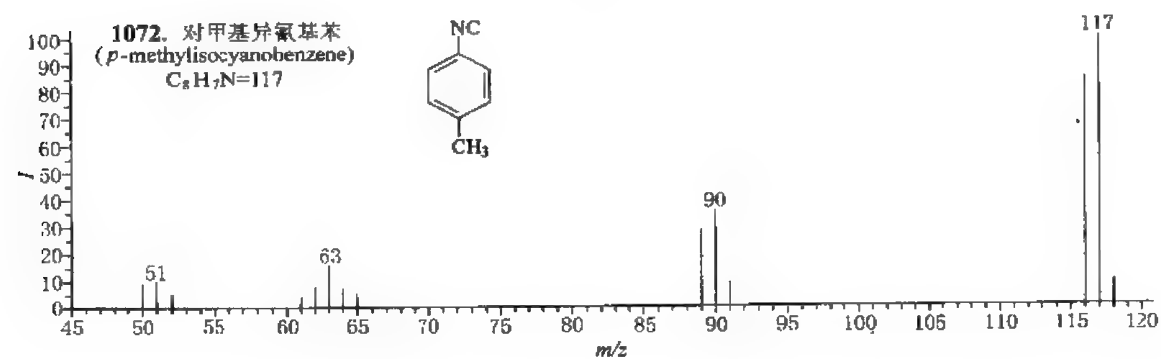

## 四、芳香异腈类

(1) 异氰基苯（1070）的裂解途径是 M－HNC－$C_2H_2$。

(2) 甲基异氰基苯（1071，1072）的裂解与甲苯腈类一样。




1071. 间甲基异氰基苯
(m-methylisocyanobenzene)
C8H7N=117
NC
CH3
117
90
63
I
m/z


1072. 对甲基异氰基苯
(p-methylisocyanobenzene)
C8H7N=117
NC
CH3
117
90
63
51
I
m/z

# 第九章　内酯与氧杂环类

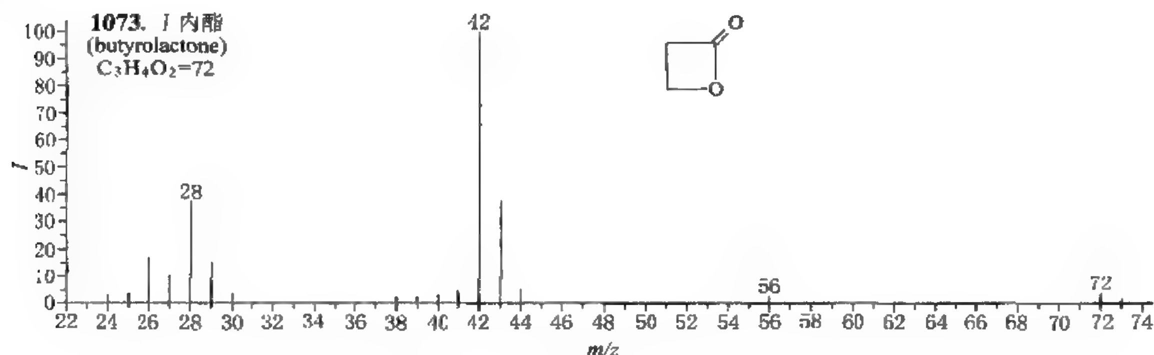
## 第一节　内　酯　类

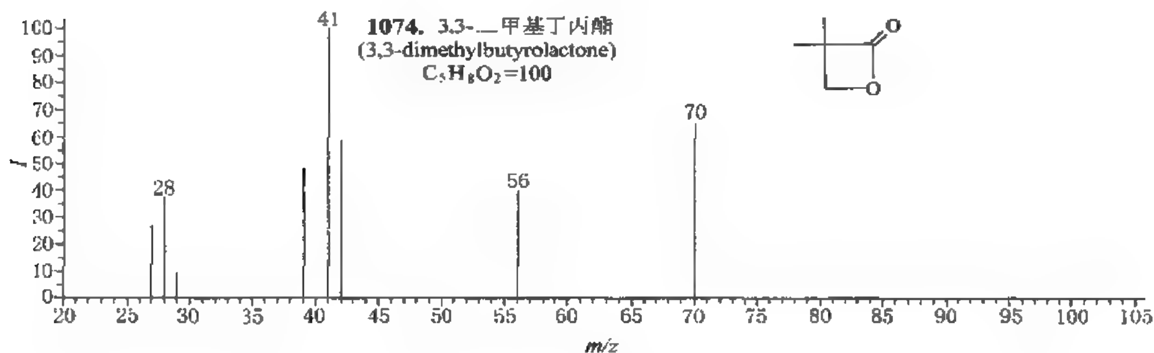
### 一、丁内酯类

（1）丁内酯（1073）和3,3-二甲基丁内酯（1074）都有M－30的离子，失去的部分可能是甲醛，另外都有M－44离子，失去的部分应当是二氧化碳。

（2）丁内酯（1073）有M-29离子，生成的离子应当是乙酰基离子，而失去的应是甲酰基。

（3）3,3-二甲基丁内酯（1074）还有M－30离子，再失一氧化碳的离子，产物是$C_3H_6^{+\cdot}$离子。



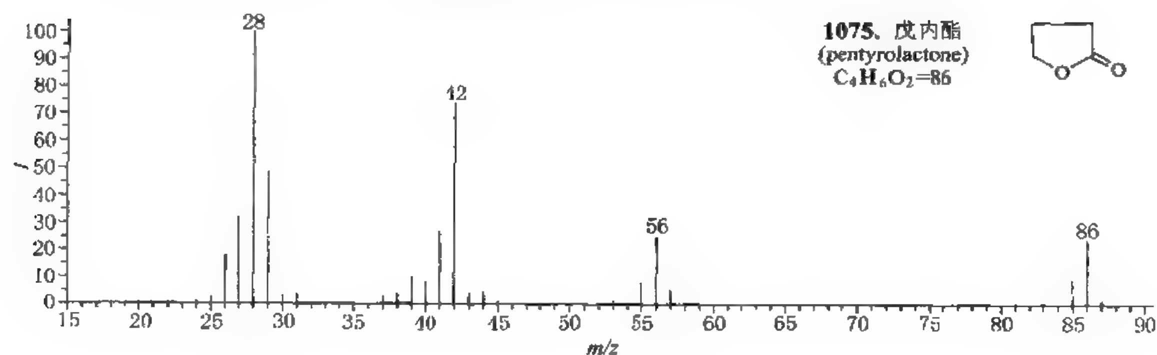

### 二、戊内酯类

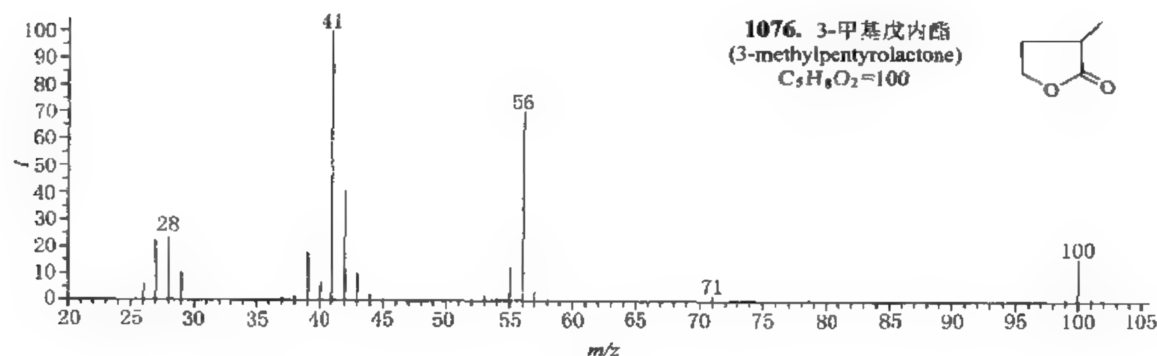
（1）戊内酯类（1075～1077）的基本裂解方式是失去二氧化碳。

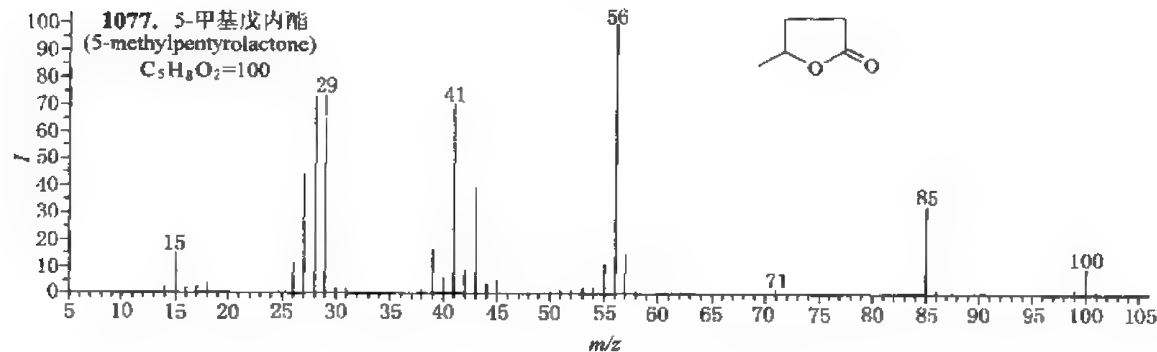
（2）酯氧邻位有烷基取者（1078，1080，1083，1086，1088～1091）都易失去这个烷基。

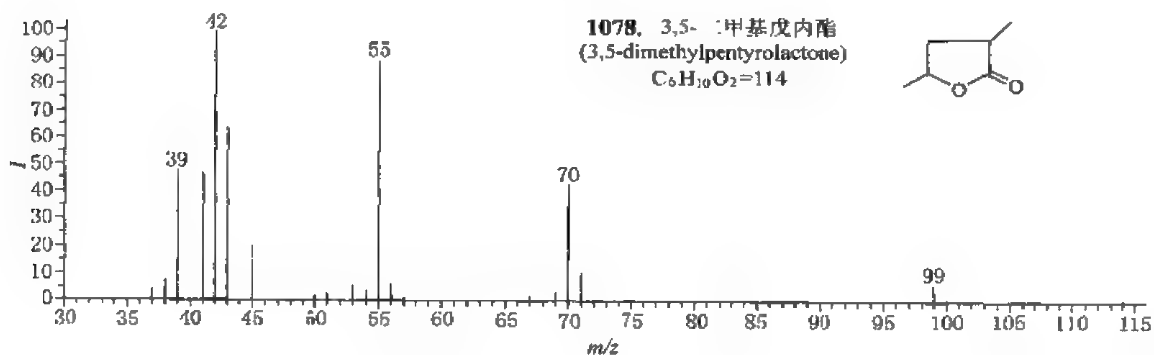
（3）4-戊烯内酯（1084）和3-甲基-3-戊烯内酯（1085）都有M－CHO离子，其他不饱和内酯的主要离子都是M－烷基和M－烷基－CO，5-戊基-3-戊烯内酯(1091)的裂解尚不清楚。

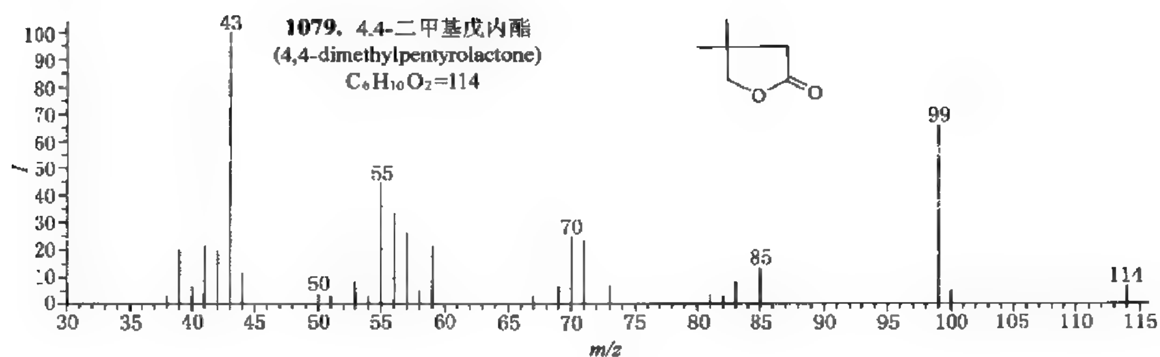
（4）4-氧基戊内酯（1092）的裂解途径是 M－CO－$CH_2O$。

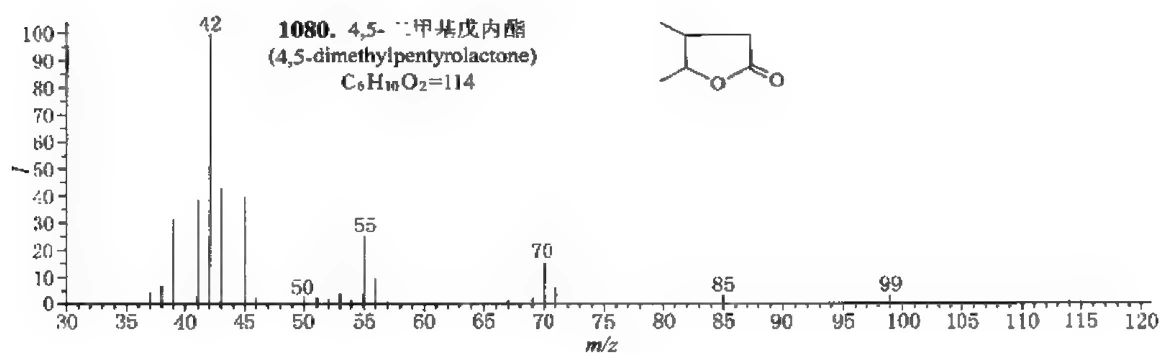


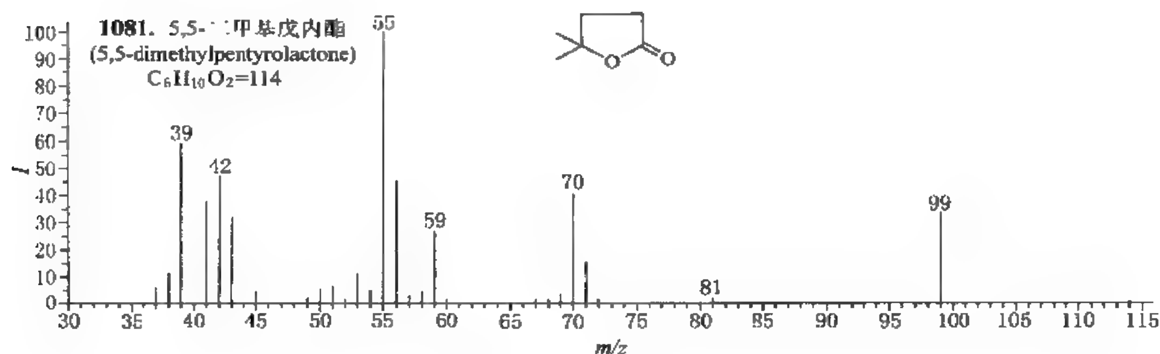



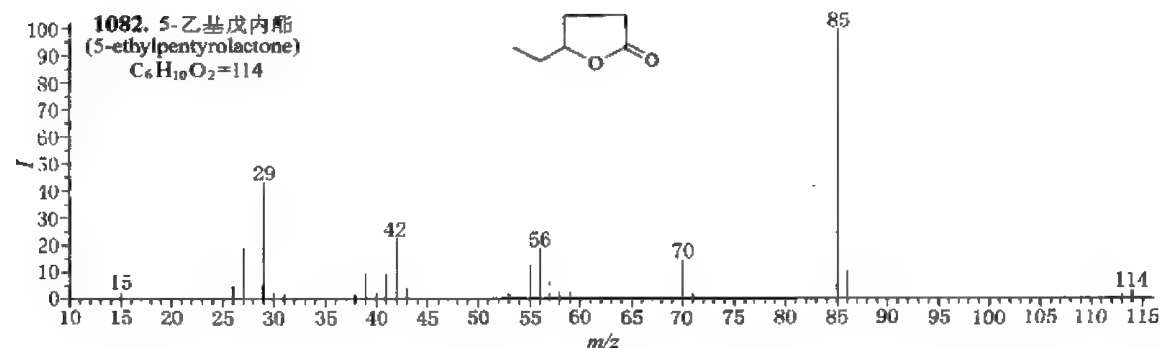



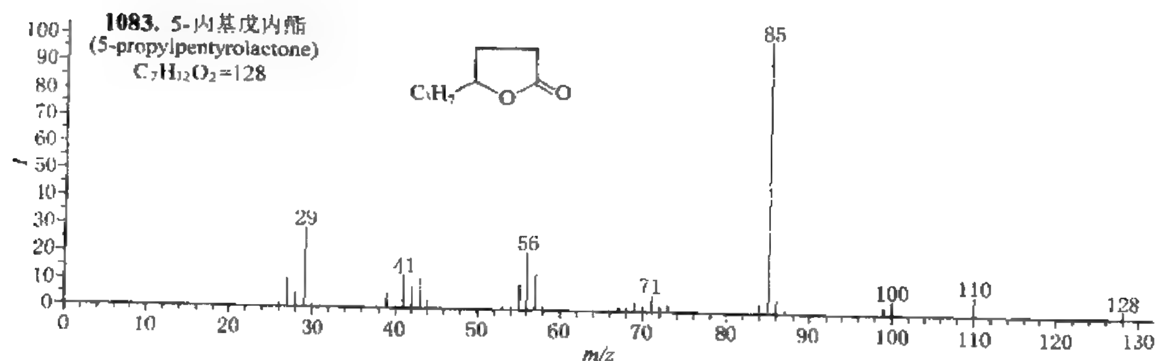



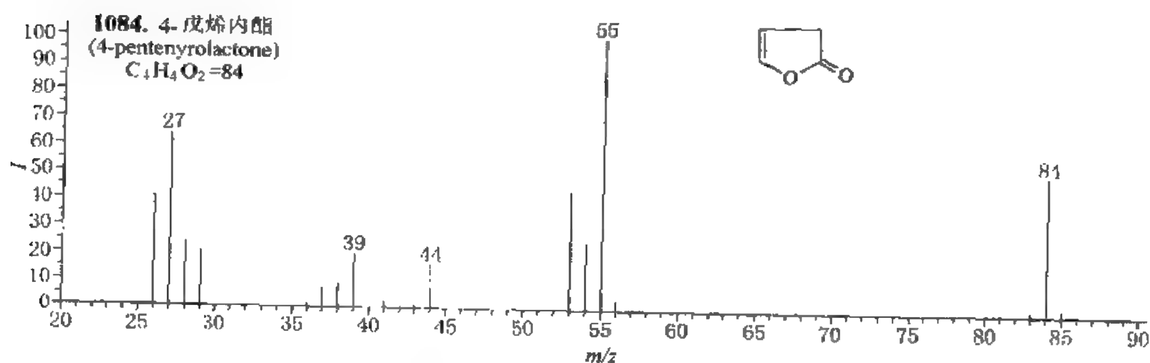

1079. 4,4-二甲基戊内酯
(4,4-dimethylpentyrolactone)
$C_6H_{10}O_2$=114
43
55
70
85
99
114
50
I
m/z

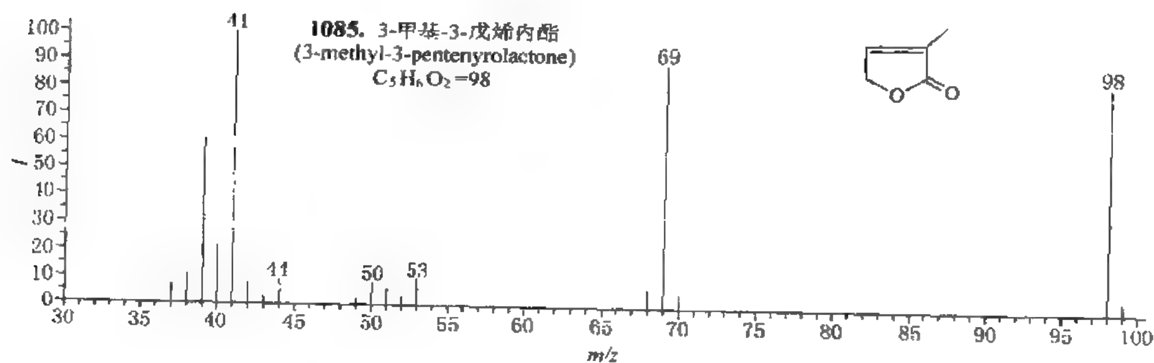

1080. 4,5-二甲基戊内酯
(4,5-dimethylpentyrolactone)
$C_6H_{10}O_2$=114
42
55
70
50
85
99
I
m/z

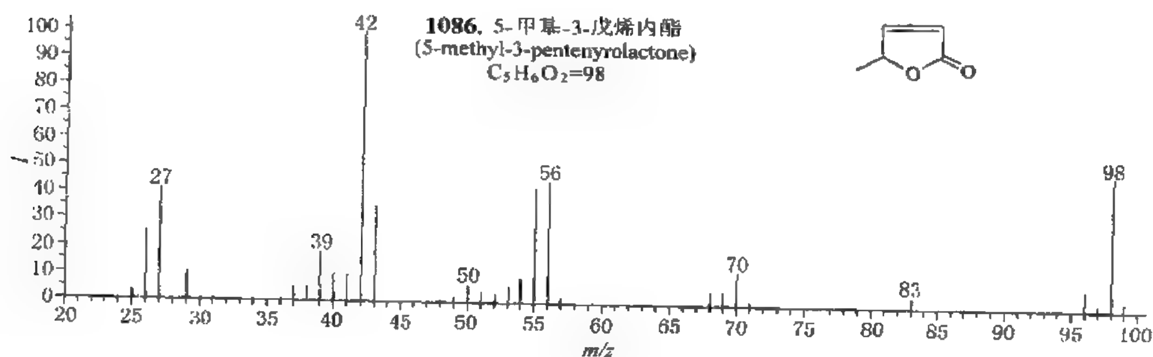

1081. 5,5-二甲基戊内酯
(5,5-dimethylpentyrolactone)
$C_6H_{10}O_2$=114
55
39
42
70
59
99
81
I
m/z

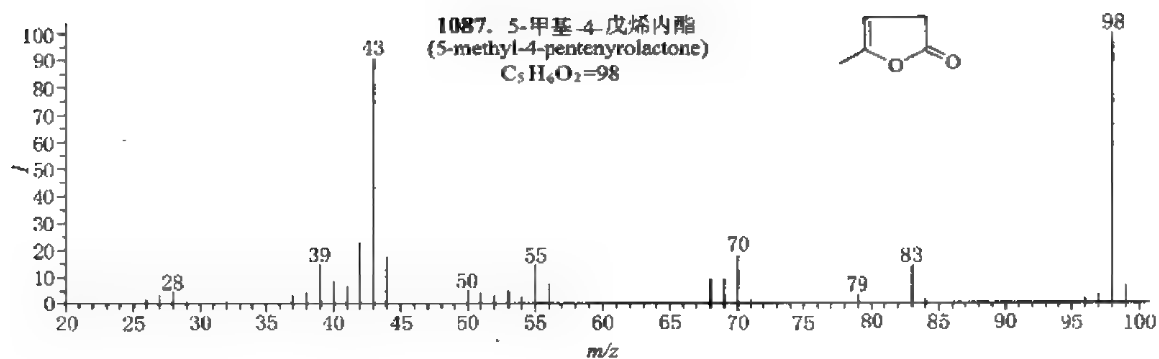

1082. 5-乙基戊内酯
(5-ethylpentyrolactone)
$C_6H_{10}O_2$=114
85
29
42
56
70
15
114
I
m/z

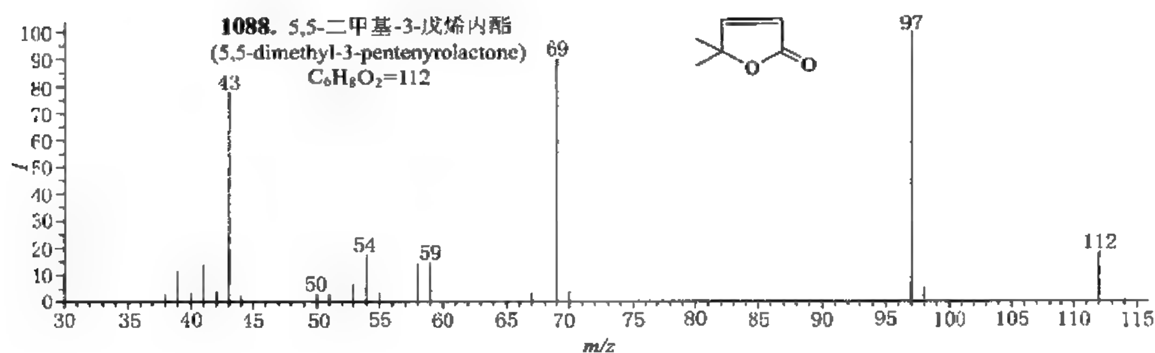

1083. 5-丙基戊内酯
(5-propylpentyrolactone)
$C_7H_{12}O_2$=128
$C_3H_7$
O
O
85
29
56
41
71
100
110
128
I
m/z

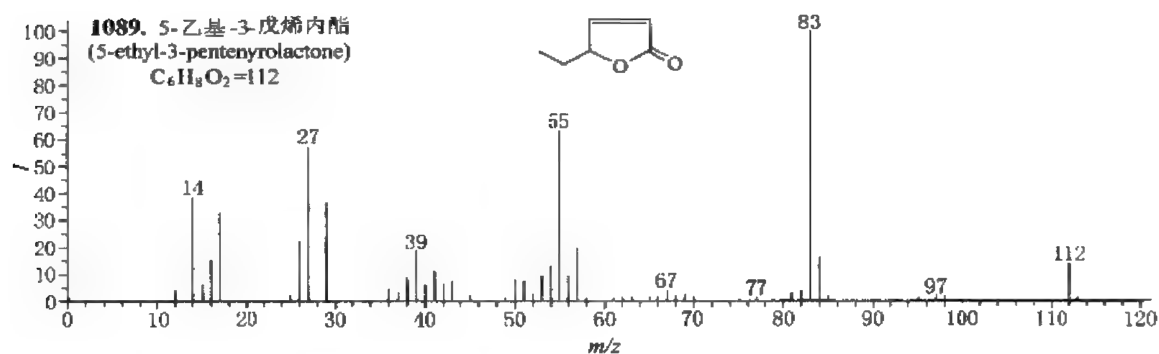

1084. 4-戊烯内酯
(4-pentenyrolactone)
$C_4H_4O_2$=84
O
O
55
27
39
44
84
I
m/z

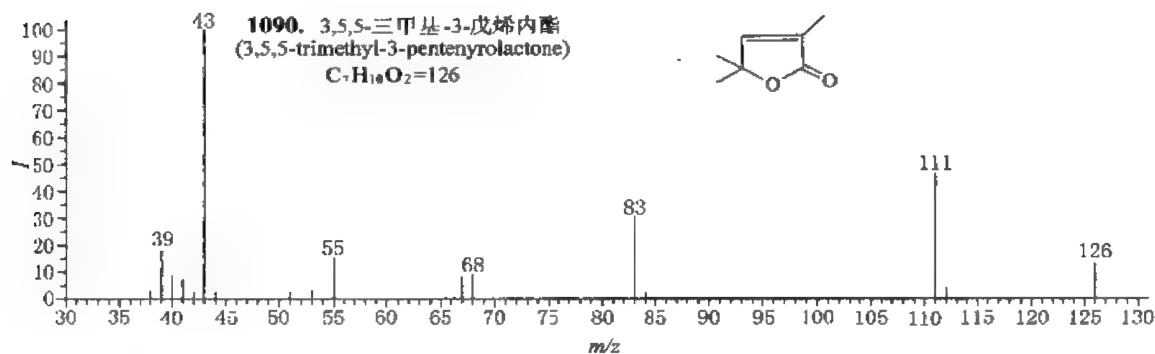

1085. 3-甲基-3-戊烯内酯
(3-methyl-3-pentenyrolactone)
$C_5H_6O_2$=98
O
O
41
69
98
44
50
53
I
m/z

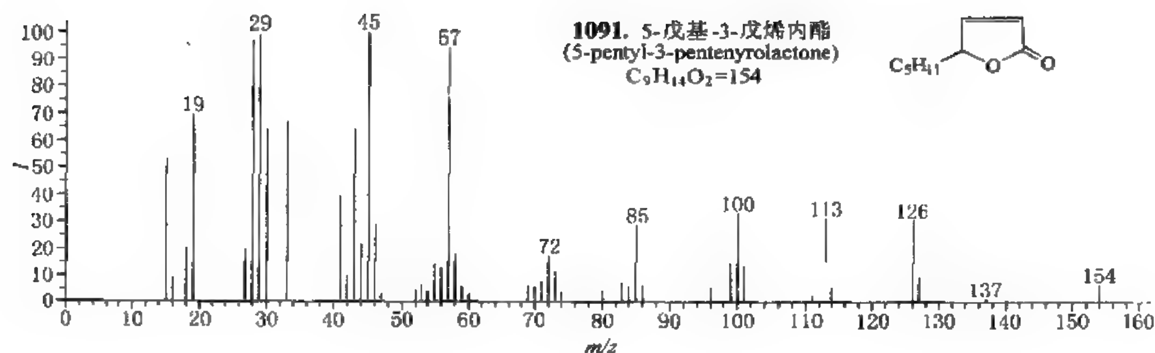

1086. 5-甲基-3-戊烯内酯
(5-methyl-3-pentenyrolactone)
$C_5H_6O_2$=98
O
O
42
27
56
98
39
50
70
83
I
m/z

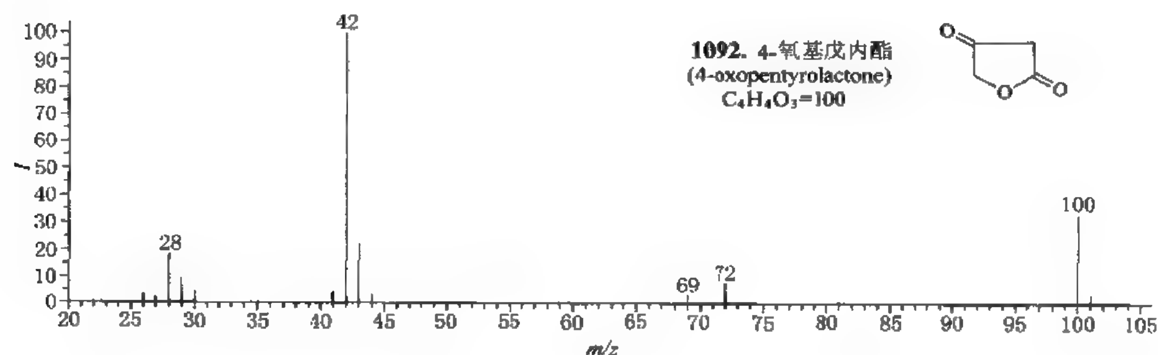

1087. 5-甲基-4-戊烯内酯
(5-methyl-4-pentenyrolactone)
$C_5H_6O_2$=98
O
O
I
m/z
98
43
39
28
50
55
70
79
83


1088. 5,5-二甲基-3-戊烯内酯
(5,5-dimethyl-3-pentenyrolactone)
$C_6H_8O_2$=112
O
O
I
m/z
97
69
43
54
59
50
112


1089. 5-乙基-3-戊烯内酯
(5-ethyl-3-pentenyrolactone)
$C_6H_8O_2$=112
O
O
I
m/z
83
55
27
14
39
67
77
97
112


1090. 3,5,5-三甲基-3-戊烯内酯
(3,5,5-trimethyl-3-pentenyrolactone)
$C_7H_{10}O_2$=126
O
O
I
m/z
43
111
83
39
55
68
126




## 三、己内酯类

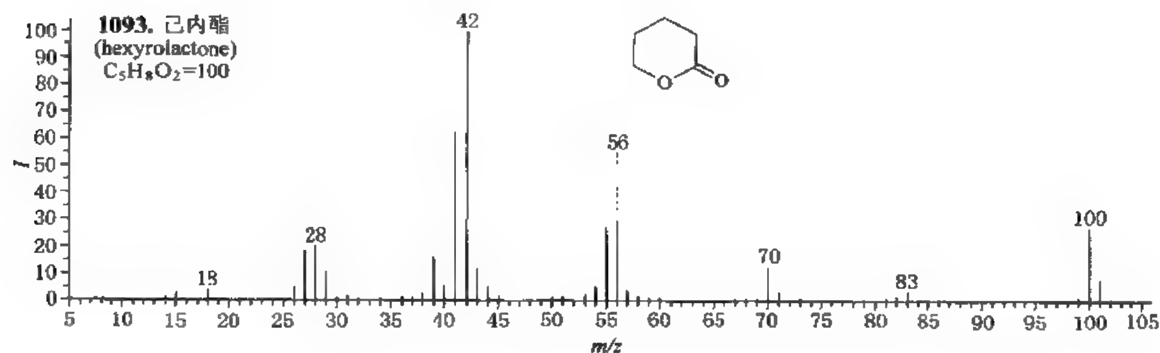
(1) 己内酯（1093）及其烷基取代物（1094～1098）一般有 $M-CO_2$ 离子。

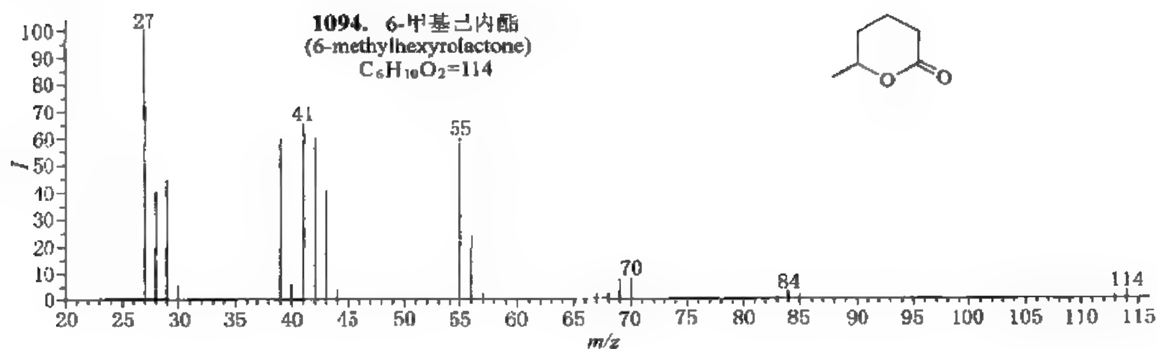
(2) 4-羟基-4-甲基己内酯（1099）有显著的 $\overset{+}{HO}=C(CH_3)-CH=CH_2$ 离子（$m/z$ 71）。

(3) 6-乙基己内酯（1100）的裂解途径是 $M-C_2H_5-CO$ 和 $M-C_2H_5-CO_2$。

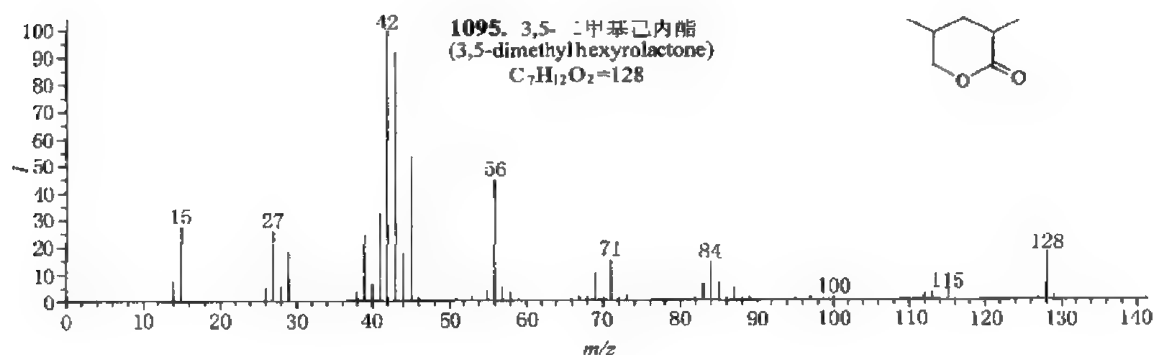
(4) 4,6,6-三甲基-3-己烯内酯（1101）的主要碎片离子来自分子离子失去丙酮。

(5) 3,5-己二烯内酯类（1102～1104）都有 $M-CO$ 离子。

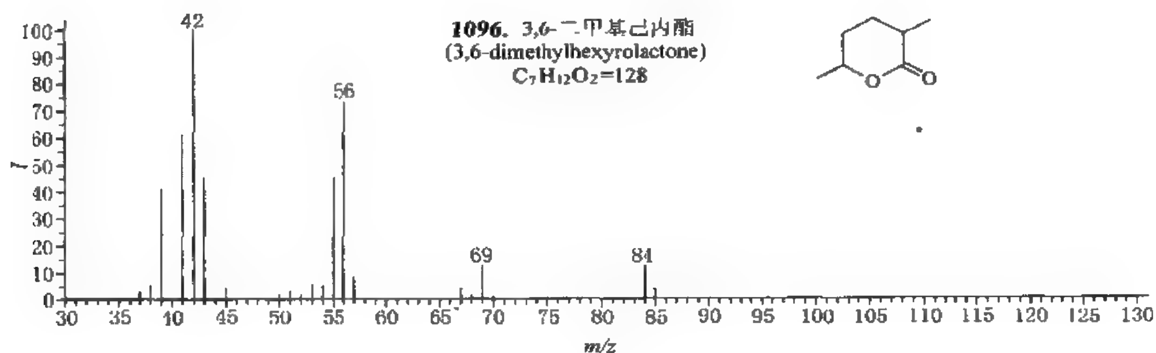




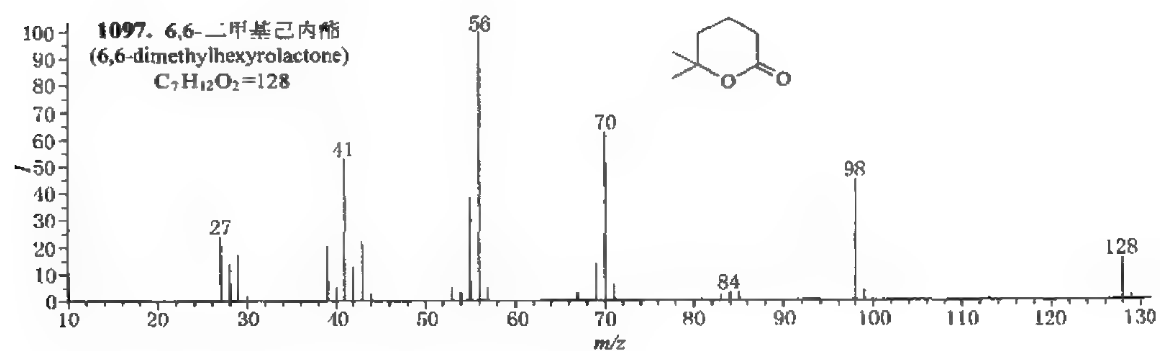
1094. 6-甲基己内酯
(6-methylhexyrolactone)
$C_6H_{10}O_2$=114
27
41
55
70
84
114
m/z

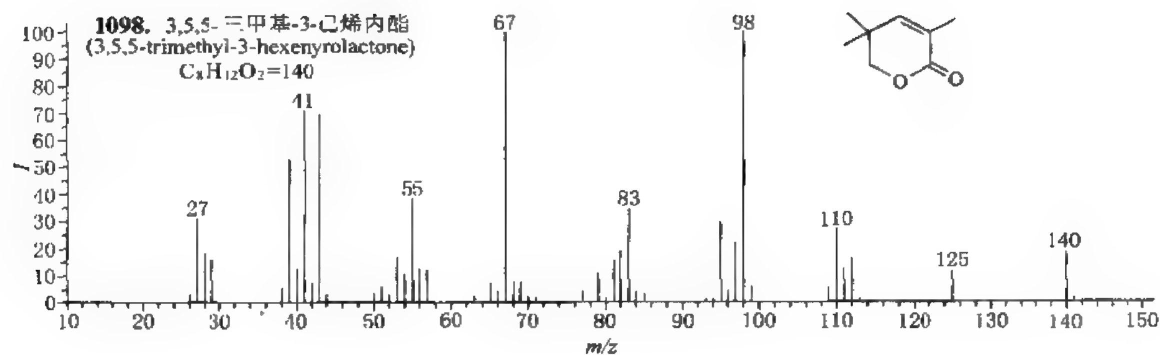
1095. 3,5-二甲基己内酯
(3,5-dimethylhexyrolactone)
$C_7H_{12}O_2$=128
42
56
15
27
71
84
100
115
128
m/z

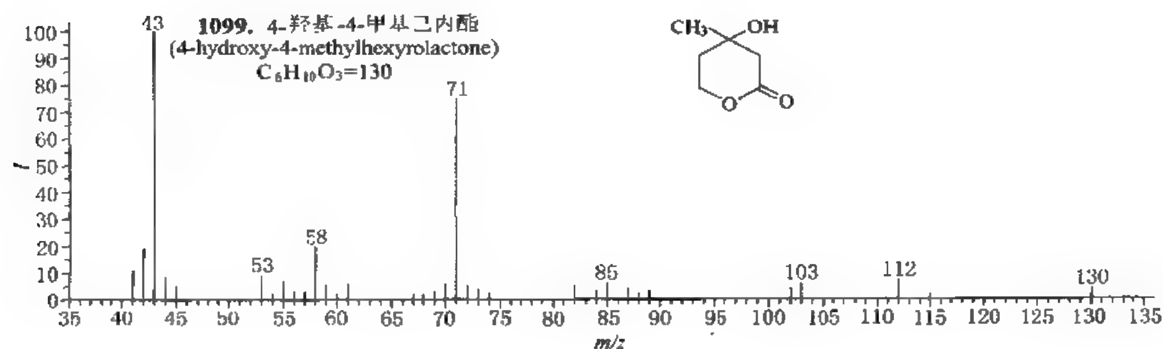
1096. 3,6-二甲基己内酯
(3,6-dimethylhexyrolactone)
$C_7H_{12}O_2$=128
42
56
69
84
m/z

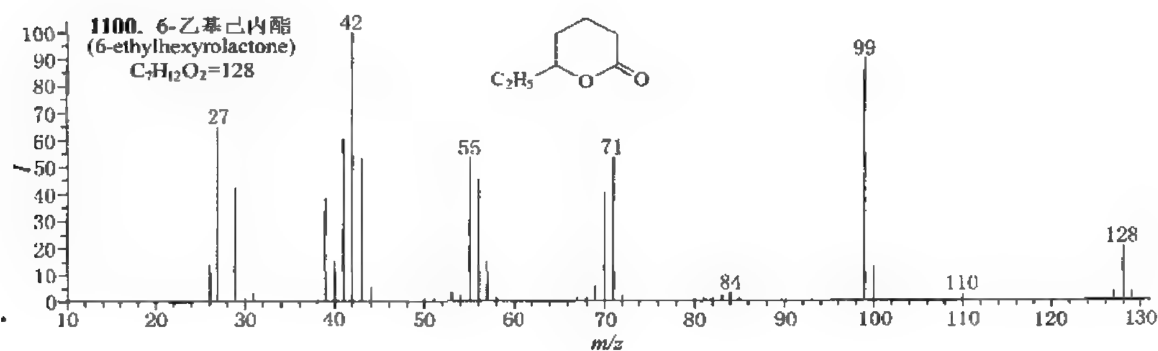
1097. 6,6-二甲基己内酯
(6,6-dimethylhexyrolactone)
$C_7H_{12}O_2$=128
56
70
41
98
27
128
84
m/z



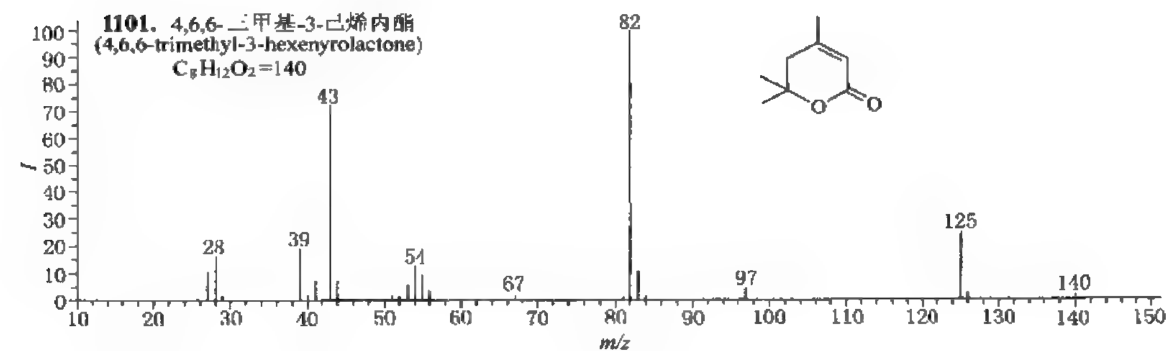
1098. 3,5,5-三甲基-3-己烯内酯
(3,5,5-trimethyl-3-hexenyrolactone)
$C_8H_{12}O_2$=140
67
98
41
55
27
83
110
125
140
I
m/z

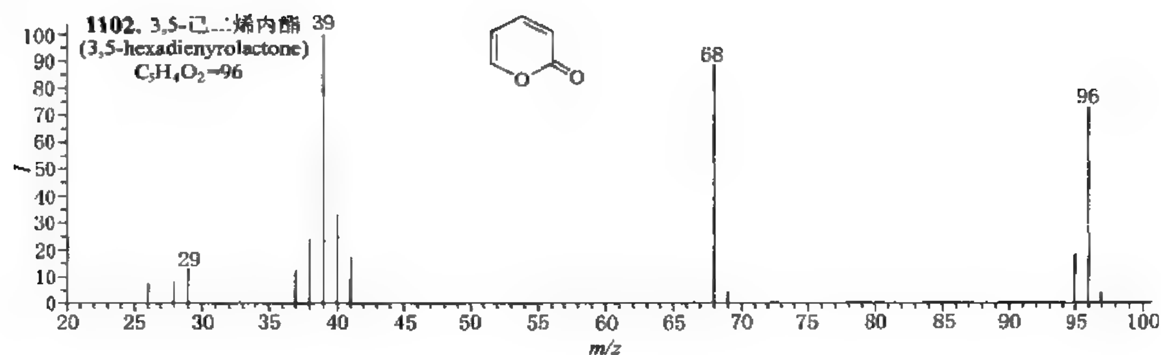
1099. 4-羟基-4-甲基己内酯
(4-hydroxy-4-methylhexyrolactone)
$C_6H_{10}O_3$=130
43
71
58
53
85
103
112
130
$CH_3$
OH
O
O
I
m/z

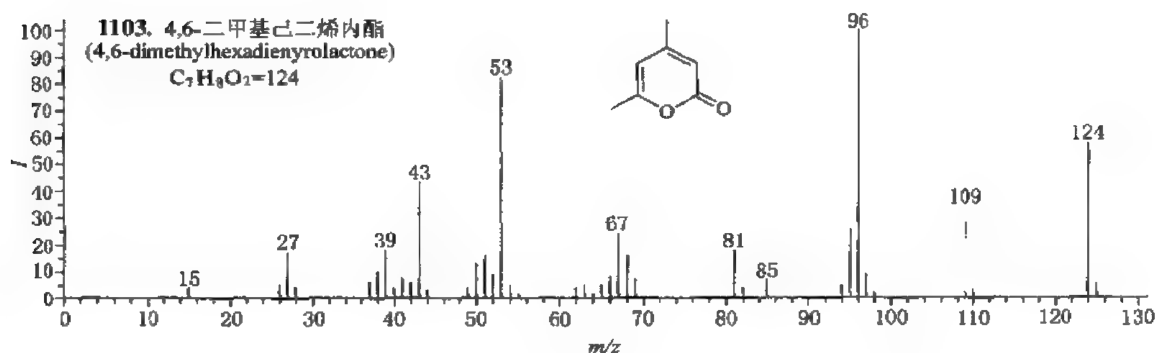



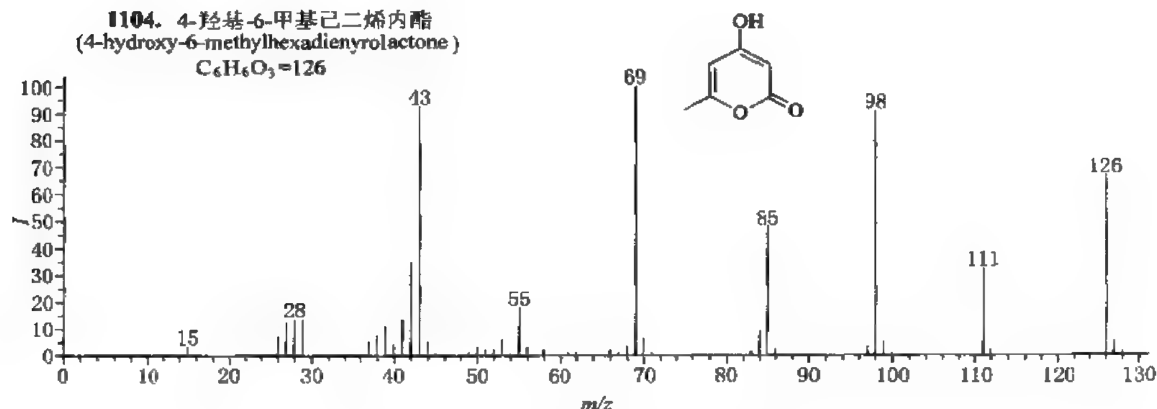
1100. 6-乙基己内酯
(6-ethylhexyrolactone)
$C_7H_{12}O_2$=128
$C_2H_5$
O
O
42
99
27
55
71
128
84
110
I
m/z

1101. 4,6,6-三甲基-3-己烯内酯
(4,6,6-trimethyl-3-hexenyrolactone)
$C_8H_{12}O_2$=140
82
43
125
28
39
54
67
97
140
O
O
I
m/z



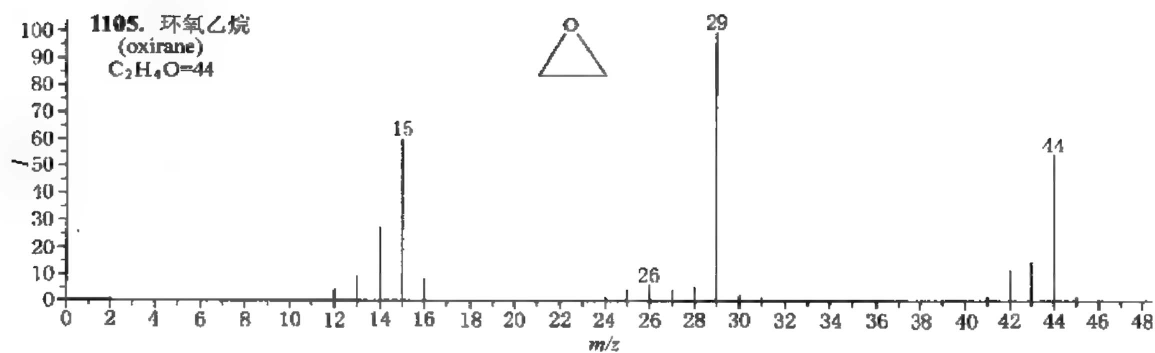

## 第二节　氧杂环类

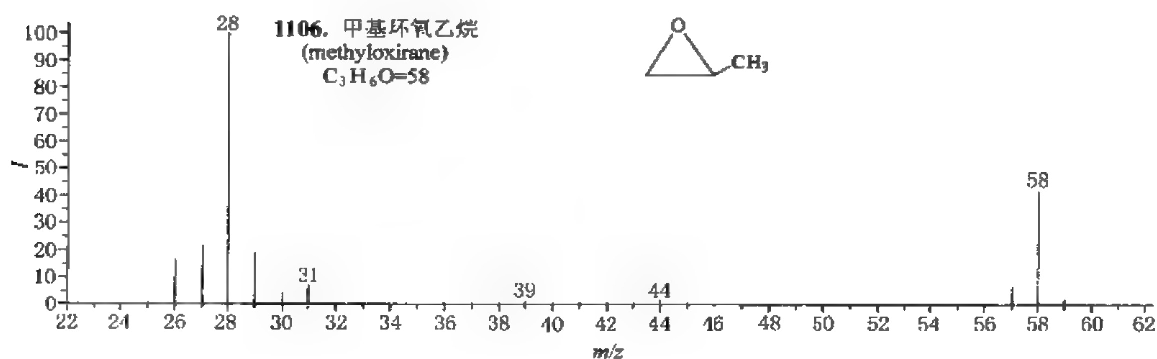
### 一、环氧乙烷类

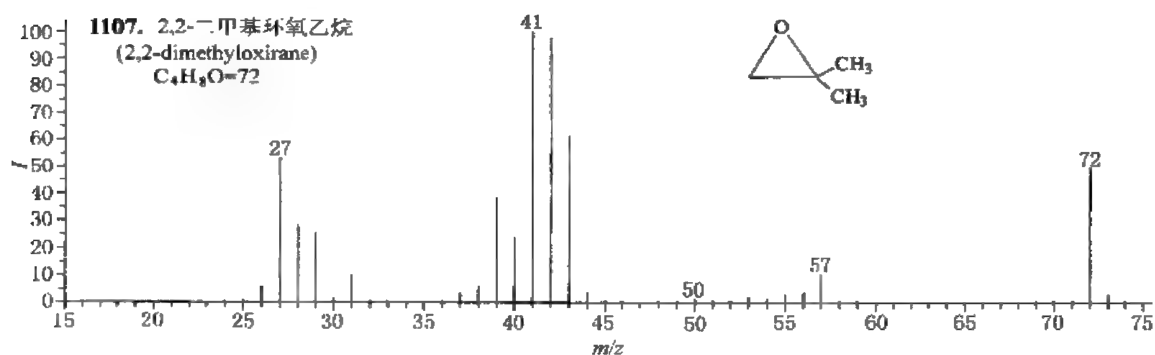
(1) 环氧乙烷 (1105) 的裂解是 $M-CH_3$。

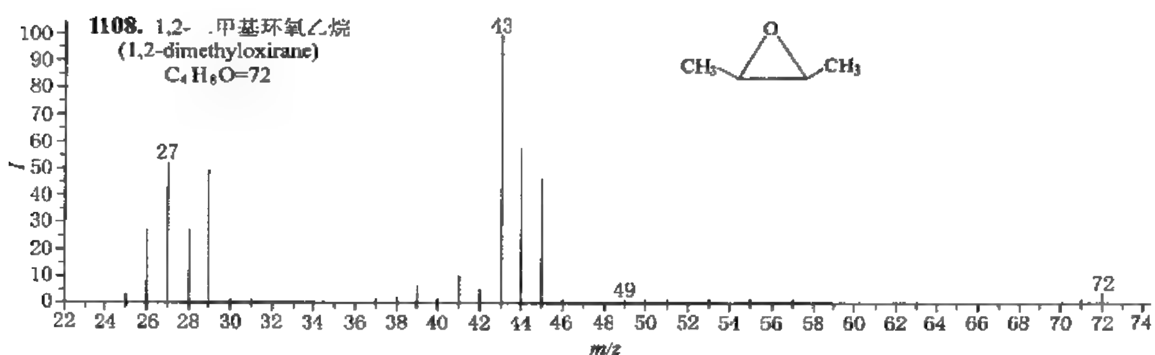
(2) 甲基环氧乙烷 (1106) 和 2,2-二甲基环氧乙烷 (1107) 的裂解都是 $M-CH_2O$, 1,2-二甲基环氧乙烷 (1108) 的主要碎片离子是 $CH_3CH{=}\overset{+}{O}H$, $CH_3CHO^{+}$ 和 $CH_3CO^{+}$。

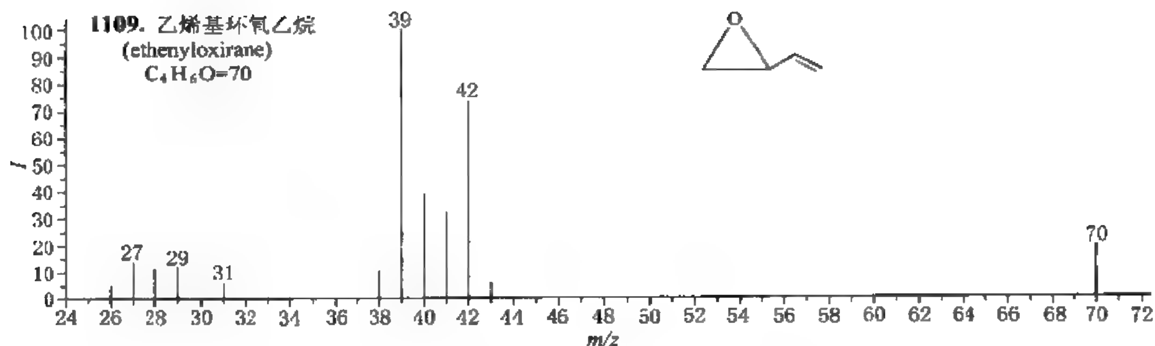
(3) 乙烯基环氧乙烷 (1109) 也有 $M-CH_2O$ 离子，另有 $M-CH_2CH$ 离子。


1105. 环氧乙烷
(oxirane)
$C_2H_4O$=44
O
15
26
29
44
I
m/z


1106. 甲基环氧乙烷
(methyloxirane)
$C_3H_6O$=58
O
$CH_3$
28
31
39
44
58
I
m/z


1107. 2,2-二甲基环氧乙烷
(2,2-dimethyloxirane)
$C_4H_8O$=72
O
$CH_3$
$CH_3$
27
41
50
57
72
I
m/z

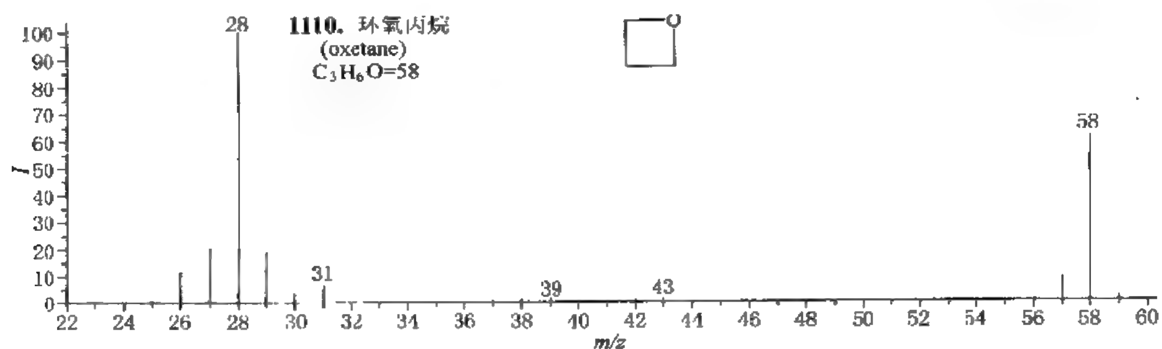

1108. 1,2-二甲基环氧乙烷
(1,2-dimethyloxirane)
$C_4H_8O$=72
O
$CH_3$
$CH_3$
27
43
49
72
I
m/z

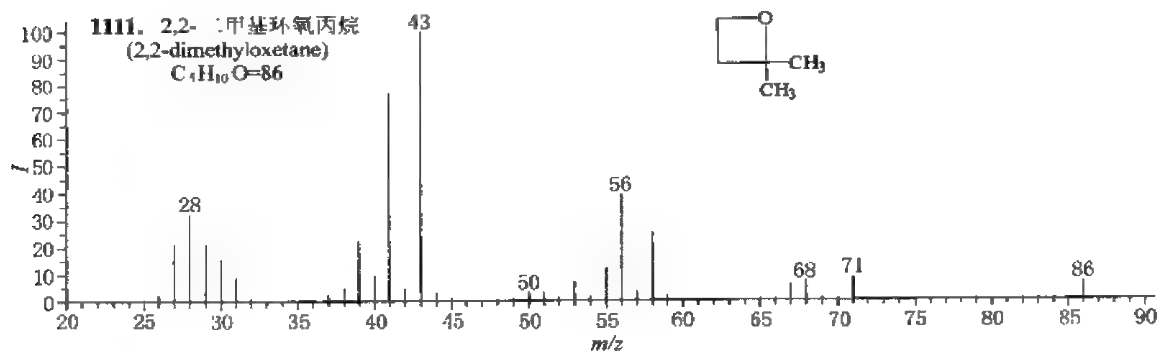


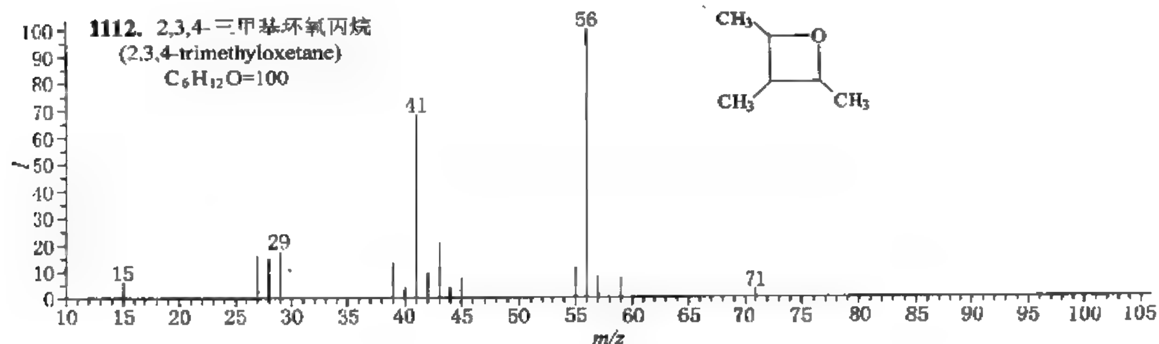

## 二、环氧丙烷类

(1) 环氧丙烷类 (1110~1112) 都有 $M-CH_2O$ 或 $M-CH_3CHO$ 离子。

(2) 2,2-二甲基环氧丙烷 (1111) 另有 $M-C_2H_4$ 离子，该离子实际具有丙酮结构，由其失去甲基可得乙酰基离子 $m/z$ 43。



## 三、四氢呋喃类

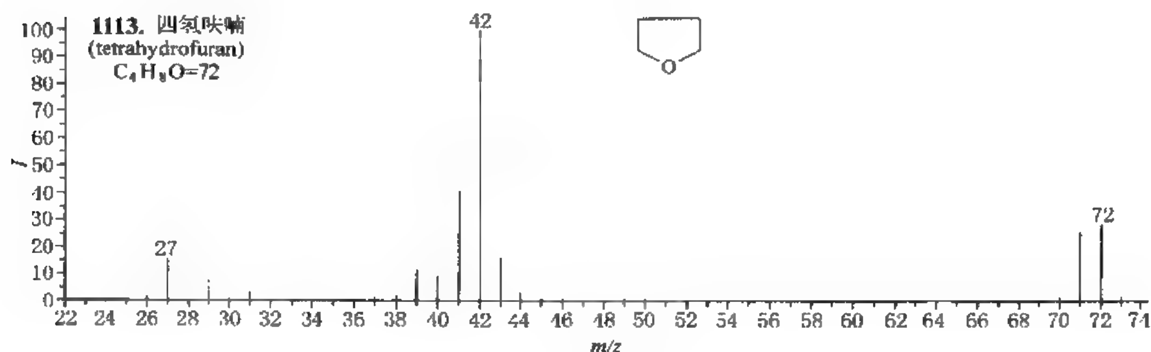
(1) 四氢呋喃 (1113) 和甲基四氢呋喃类 (1114～1120) 都有 M－$CH_2O$ 或 M－$CH_3CHO$ 离子，有的也有 M－$CH_3$ 再失甲醛或乙醛的离子。

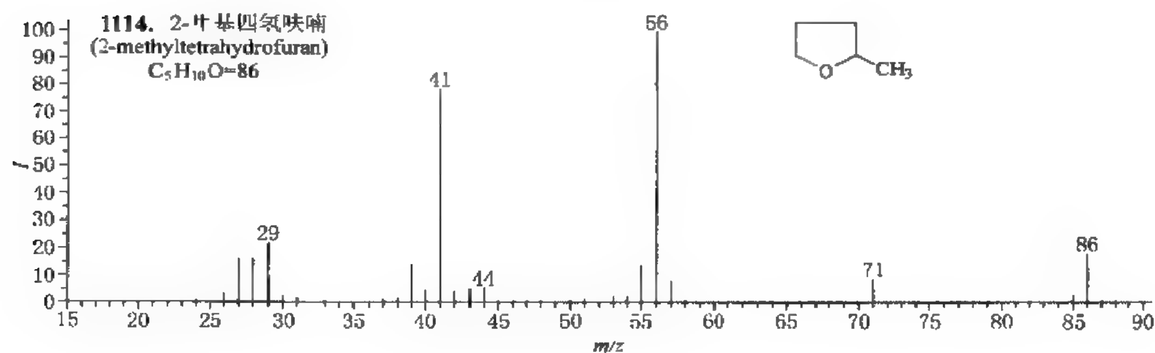
(2) 四甲基四氢呋喃类 (1119，1120) 则是失去丙酮。

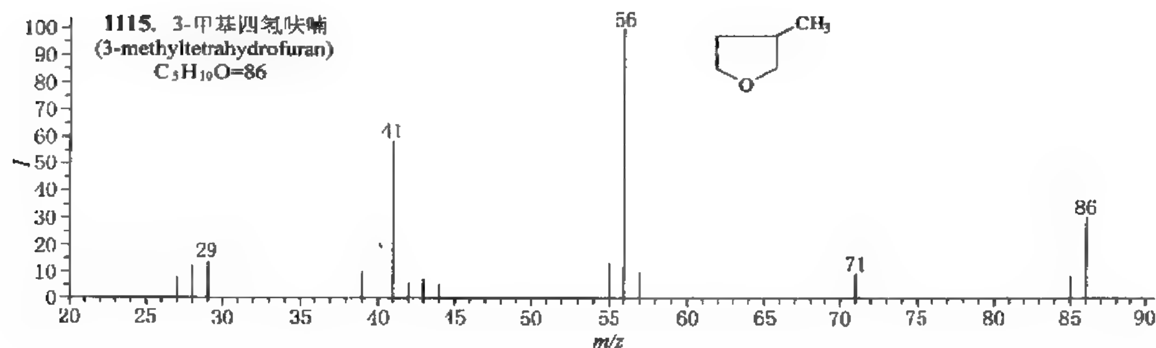
(3) 2,5-二乙基四氢呋喃 (1121) 则是 α-裂解失去乙基和再重排失水，另外还有 M－$C_2H_5CHO$ 离子。

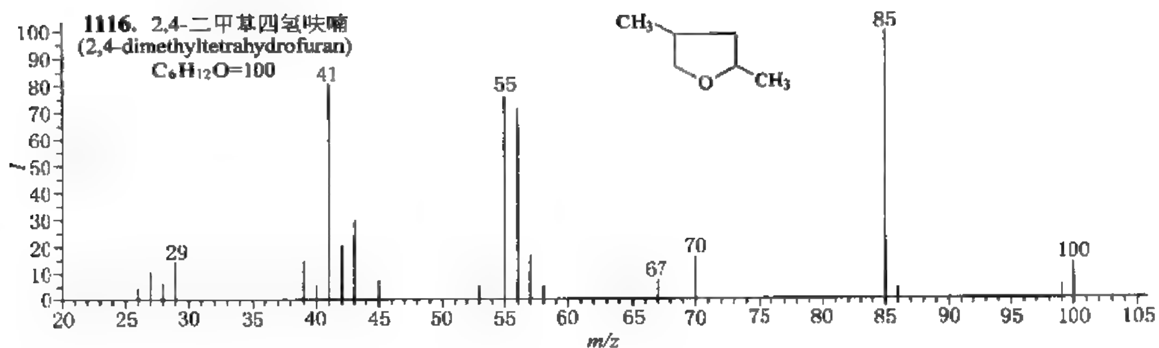
(4) 2-羟基取代的四氢呋喃 (1122) 主要碎片离子有 M－H，M－OH，M－H－$CH_2O$ 和 M－HOCHO，3-羟基取代者 (1123) 则主要有 M－$H_2O$ 和 M－$OCH_3$ 离子。

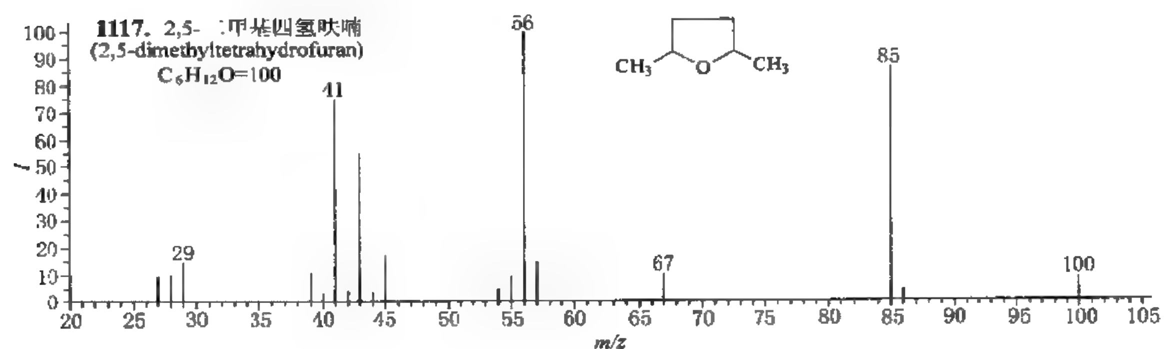
(5) 2-羟甲基四氢呋喃 (1124) 的裂解途径是 M－$CH_2OH$－$C_2H_4$。

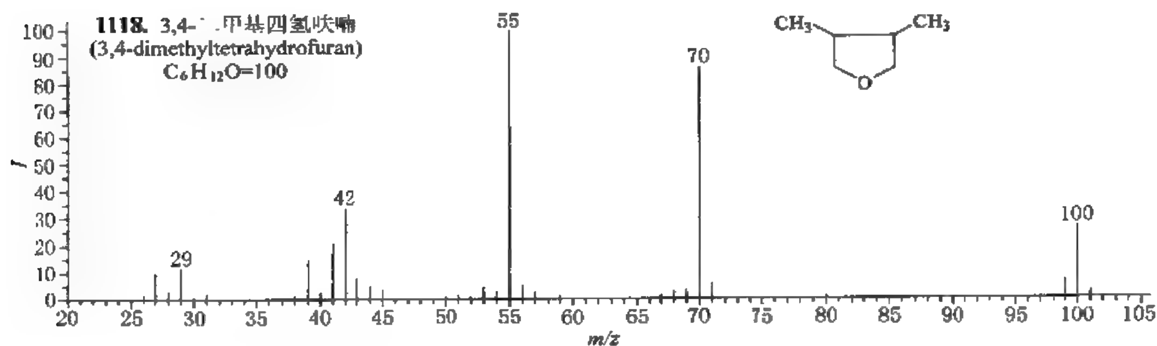


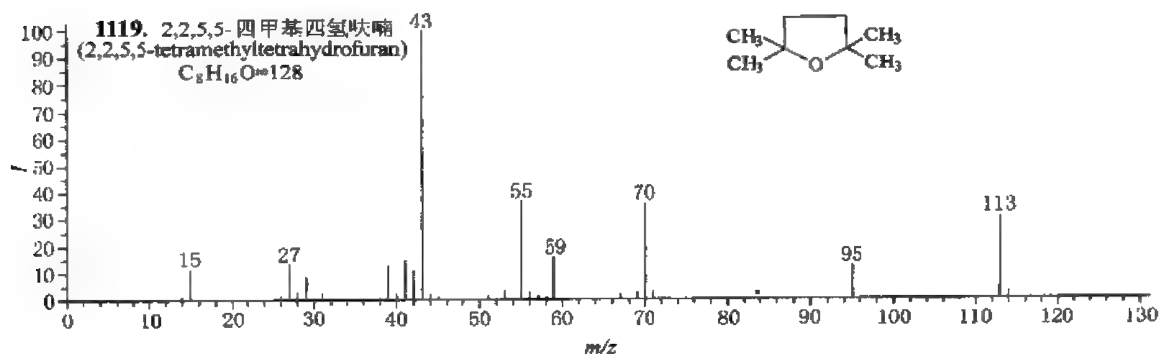



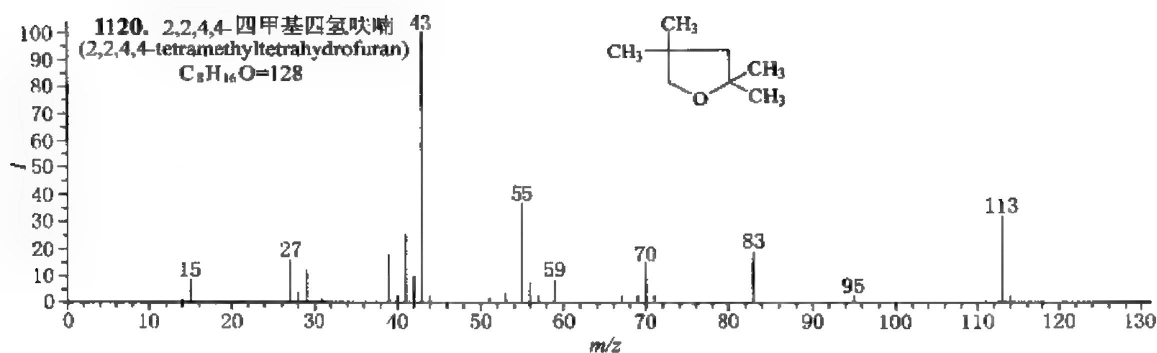



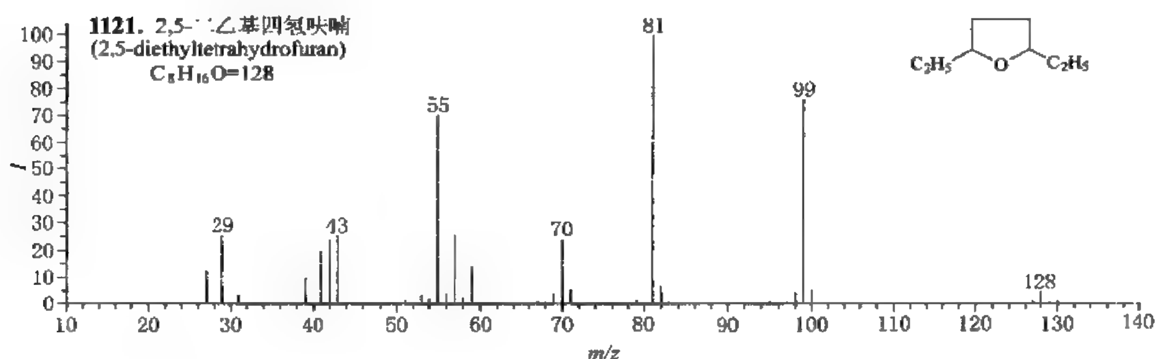

1116. 2,4-二甲基四氢呋喃
(2,4-dimethyltetrahydrofuran)
C6H12O=100
CH3
O
CH3
41
55
85
29
67
70
100
I
m/z

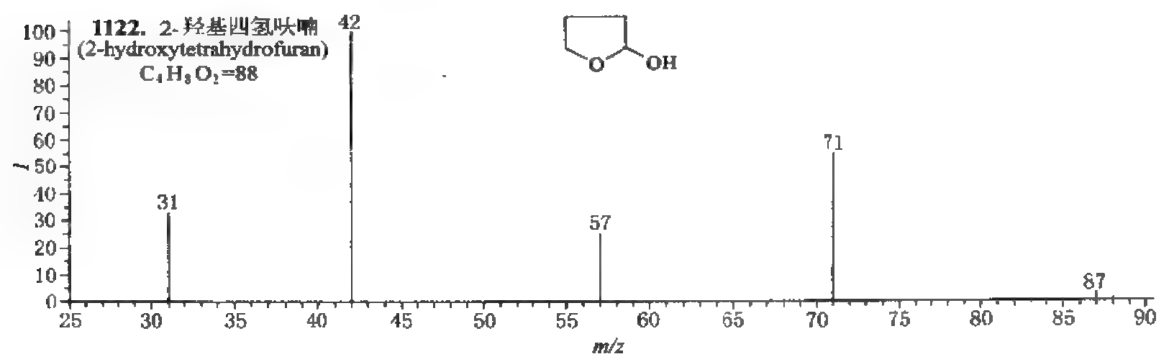

1117. 2,5-二甲基四氢呋喃
(2,5-dimethyltetrahydrofuran)
C6H12O=100
CH3
O
CH3
56
41
85
29
67
100
I
m/z

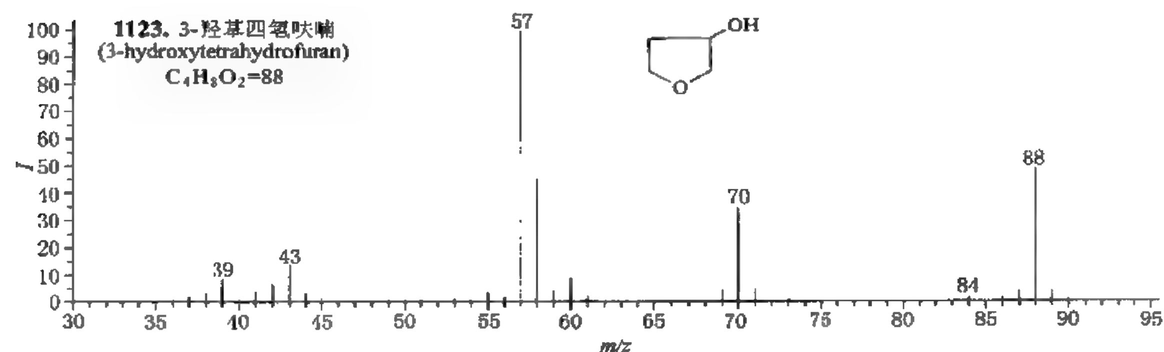

1118. 3,4-二甲基四氢呋喃
(3,4-dimethyltetrahydrofuran)
C6H12O=100
CH3
CH3
O
55
70
42
29
100
I
m/z

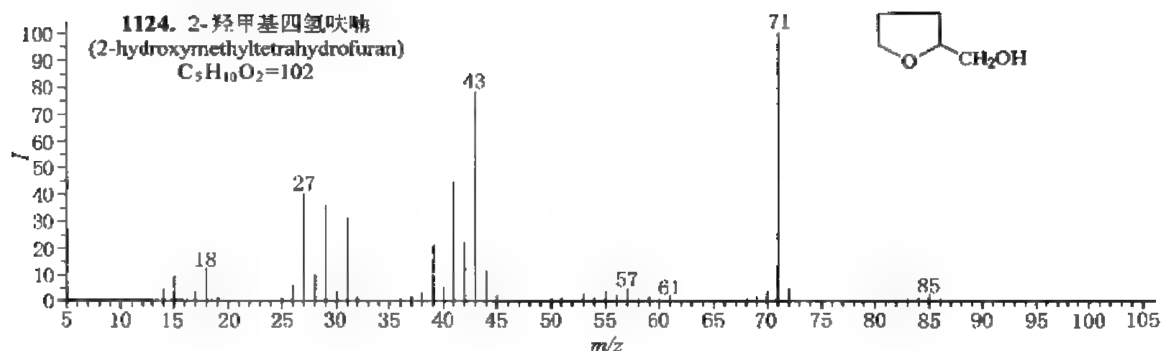

1119. 2,2,5,5-四甲基四氢呋喃
(2,2,5,5-tetramethyltetrahydrofuran)
C8H16O=128
CH3
CH3
O
CH3
CH3
43
55
70
113
15
27
59
95
I
m/z


1120. 2,2,4,4-四甲基四氢呋喃
(2,2,4,4-tetramethyltetrahydrofuran)
$C_8H_{16}O$=128
CH3
CH3
CH3
CH3
O
I
m/z
43
55
113
27
15
59
70
83
95


1121. 2,5-二乙基四氢呋喃
(2,5-diethyltetrahydrofuran)
$C_8H_{16}O$=128
C2H5
O
C2H5
I
m/z
81
99
55
29
43
70
128

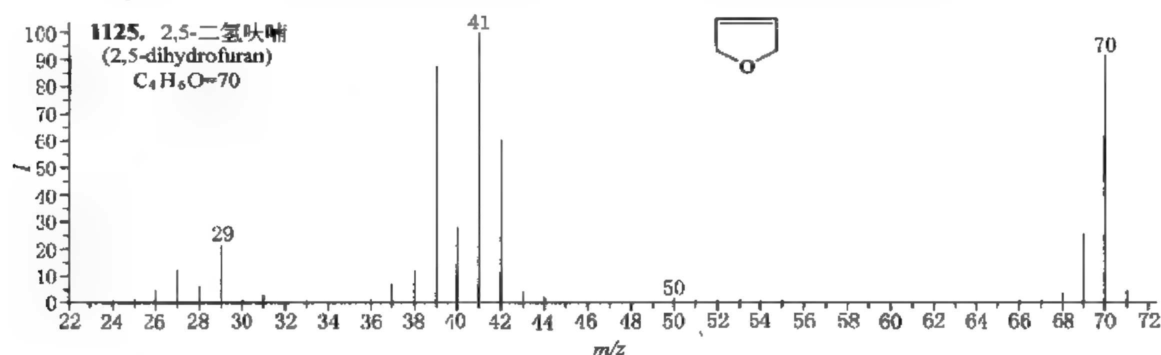

1122. 2-羟基四氢呋喃
(2-hydroxytetrahydrofuran)
$C_4H_8O_2$=88
O
OH
I
m/z
42
71
31
57
87

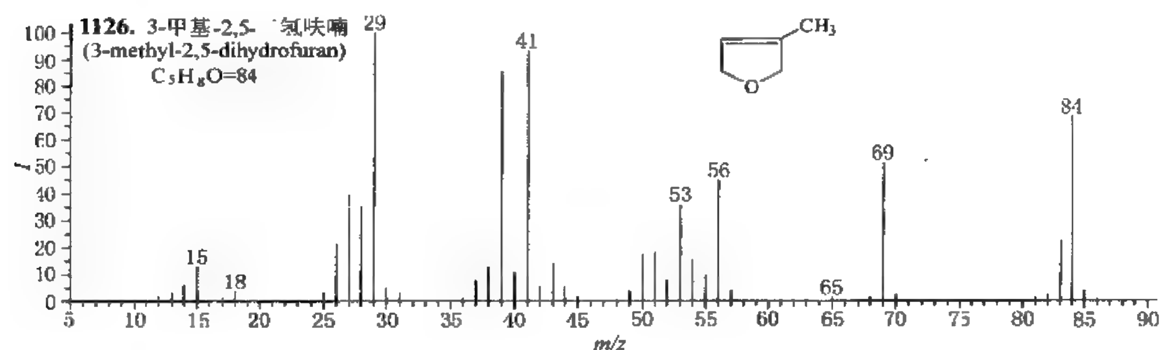

1123. 3-羟基四氢呋喃
(3-hydroxytetrahydrofuran)
$C_4H_8O_2$=88
OH
O
I
m/z
57
88
70
39
43
84

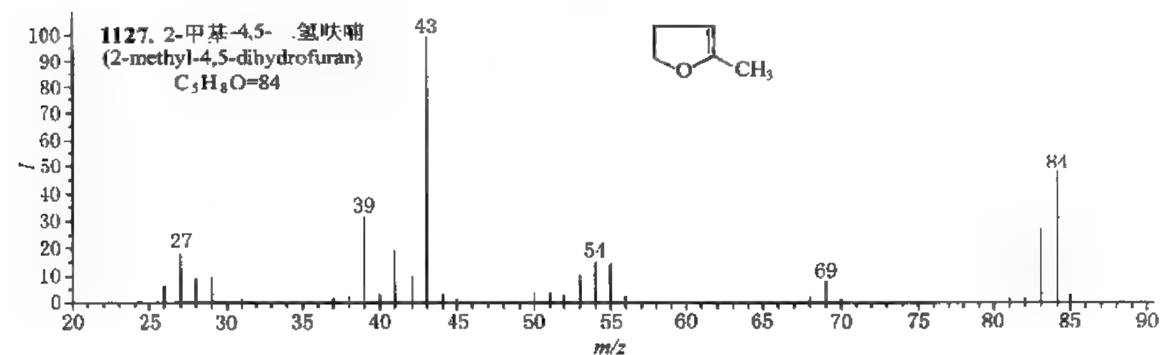


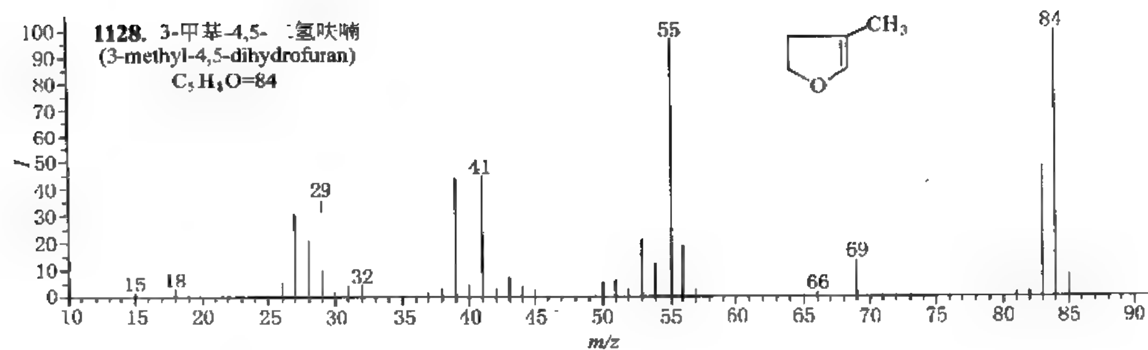

## 四、二氢呋喃类

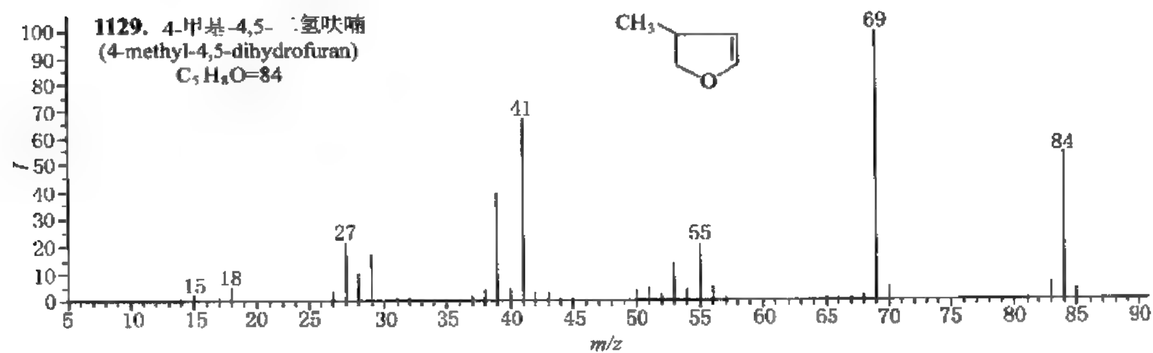
二氢呋喃（1125）和甲基二氢呋喃类（1126～1131）的裂解途径有两条，即 M－H－CO 和 M－$CH_3$－CO。

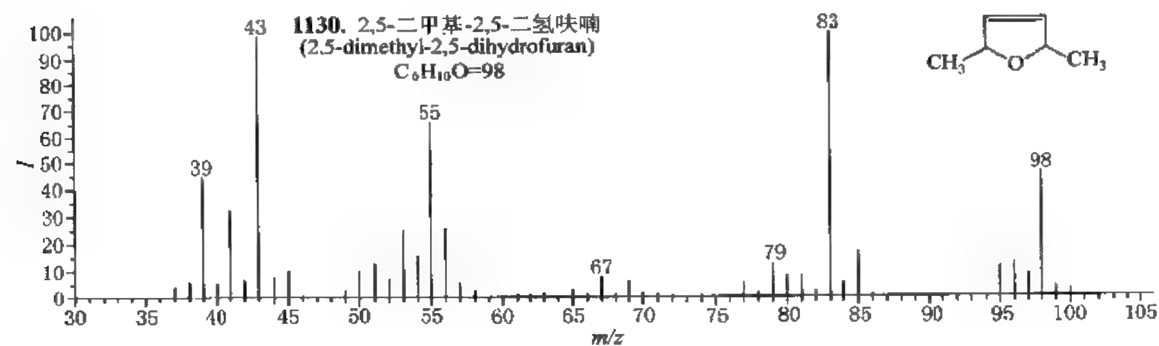


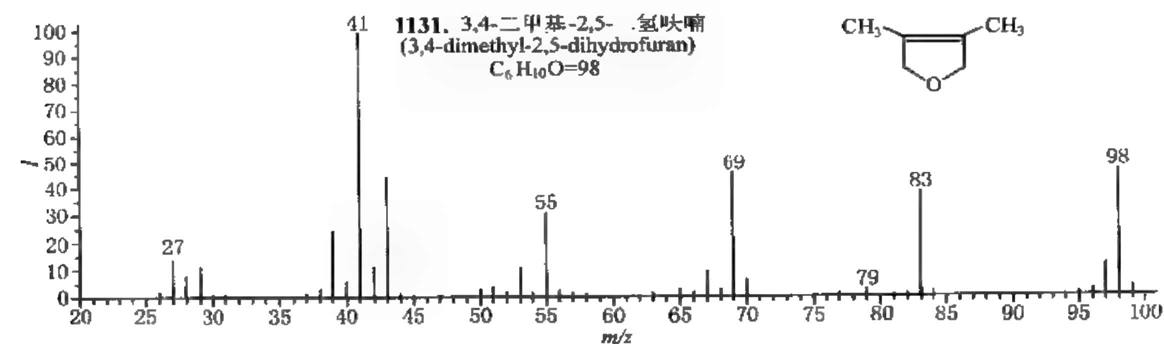




1128. 3-甲基-4,5-二氢呋喃
(3-methyl-4,5-dihydrofuran)
$C_5H_8O$=84
$CH_3$
O
I
m/z
15 18 29 32 41 55 66 69 84


1129. 4-甲基-4,5-二氢呋喃
(4-methyl-4,5-dihydrofuran)
$C_5H_8O$=84
$CH_3$
O
I
m/z
15 18 27 41 55 69 84


1130. 2,5-二甲基-2,5-二氢呋喃
(2,5-dimethyl-2,5-dihydrofuran)
$C_6H_{10}O$=98
$CH_3$ O $CH_3$
I
m/z
39 43 55 67 79 83 98


1131. 3,4-二甲基-2,5-二氢呋喃
(3,4-dimethyl-2,5-dihydrofuran)
$C_6H_{10}O$=98
$CH_3$ $CH_3$
O
I
m/z
27 41 55 69 79 83 98

## 五、呋 喃 类

(1) 呋喃 (1132) 本身的主要裂解是 M−CHO。

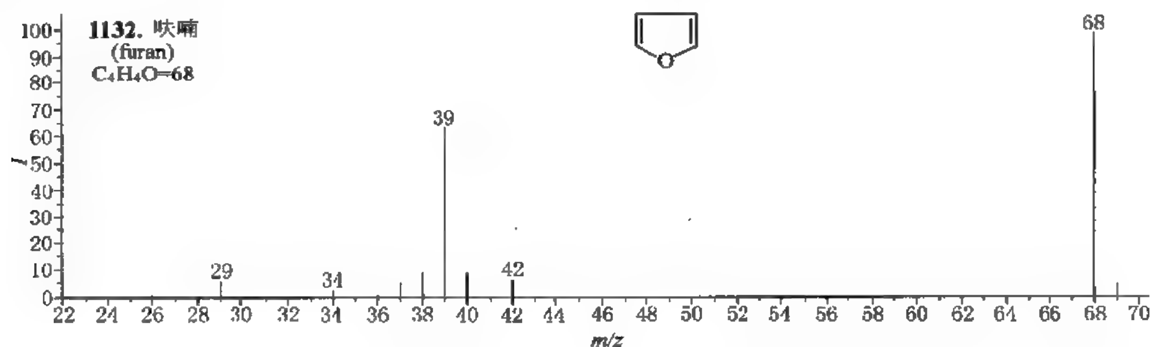
(2) 甲基呋喃类 (1133, 1134) 的重要裂解是 M−H−CO。

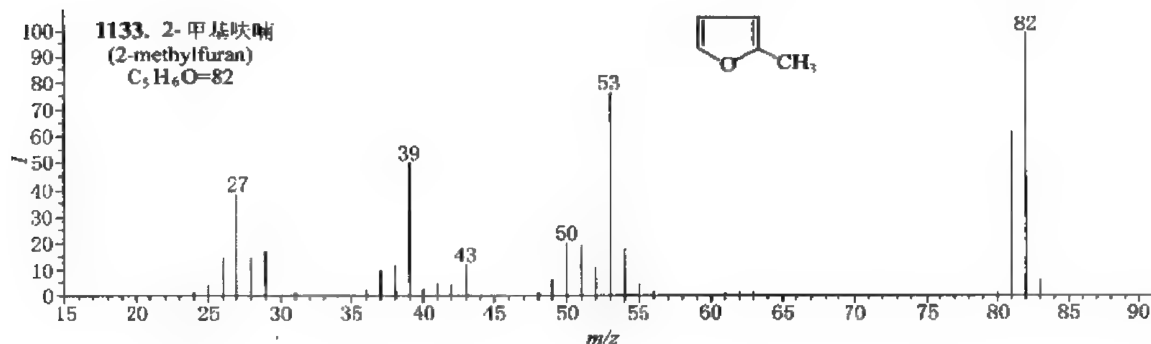
(3) 二甲基呋喃 (1135)、乙基呋喃 (1136) 和甲氧基呋喃 (1137) 的裂解都是 $M-CH_3-CO$，丙基呋喃 (1138) 则是 $M-C_2H_5-CO$。

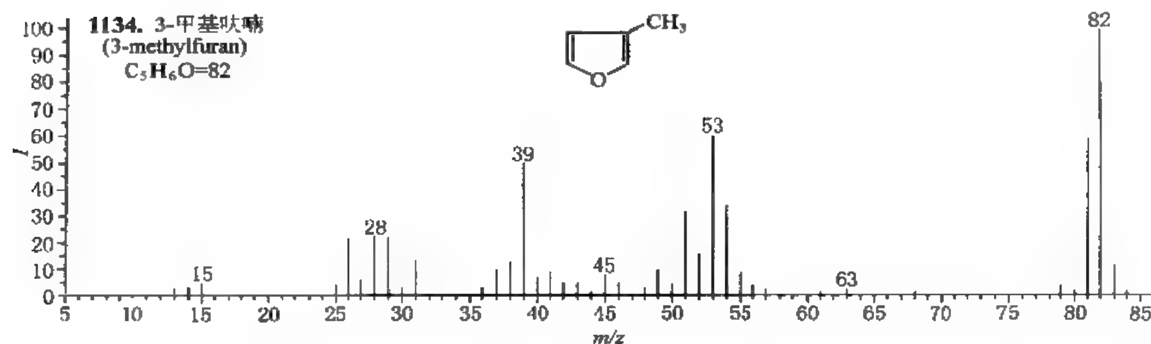
(4) 羟基呋喃 (1139) 的裂解途径有 M−H−CO，M−OH−CO 和 M−CO；呋喃甲胺 (1140) 的裂解是 M−H−CO，$M-NH_2-CO$ 和 M−CO。

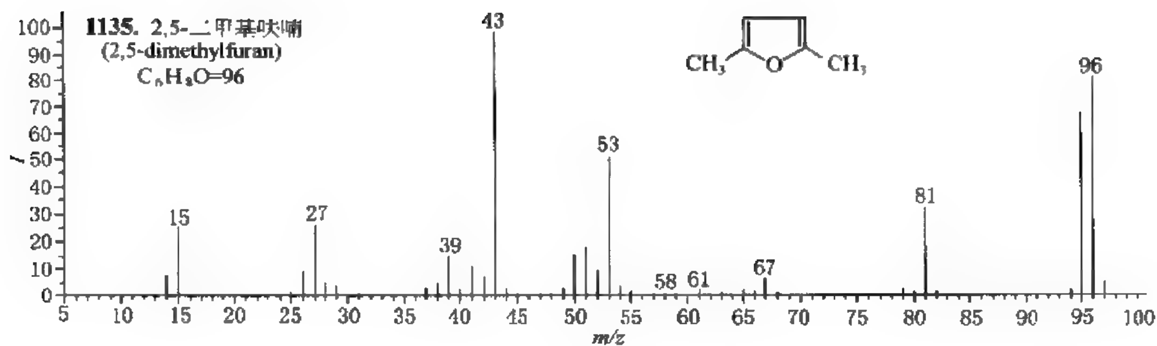
(5) 2-乙酰基-3-羟基呋喃 (1141) 的裂解是 $M-CH_3-CO-CO$ 和 $M-CH_2CO$，2-丙酰基呋喃 (1142) 的裂解是 $M-C_2H_5-CO-CO$。

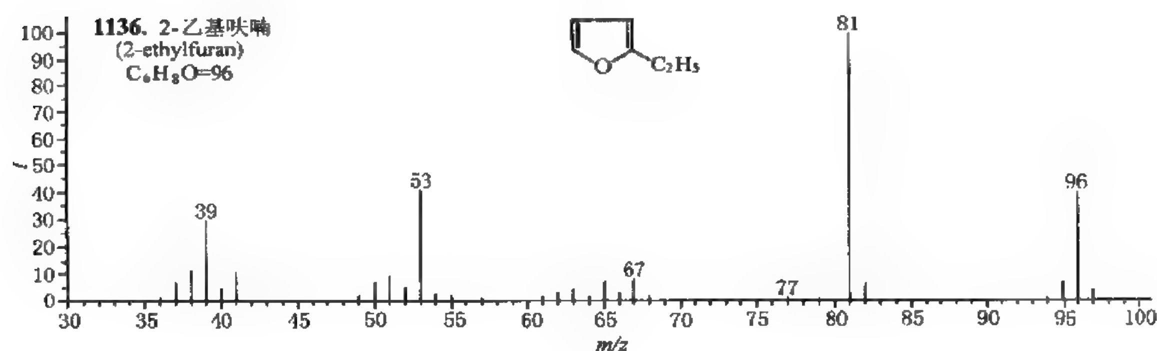
(6) 5,5′-二甲基-2,2′-双呋喃甲烷 (1143) 有两条裂解途径，即 M−H−CO−CO 和 $M-CH_3-CO-CO$。

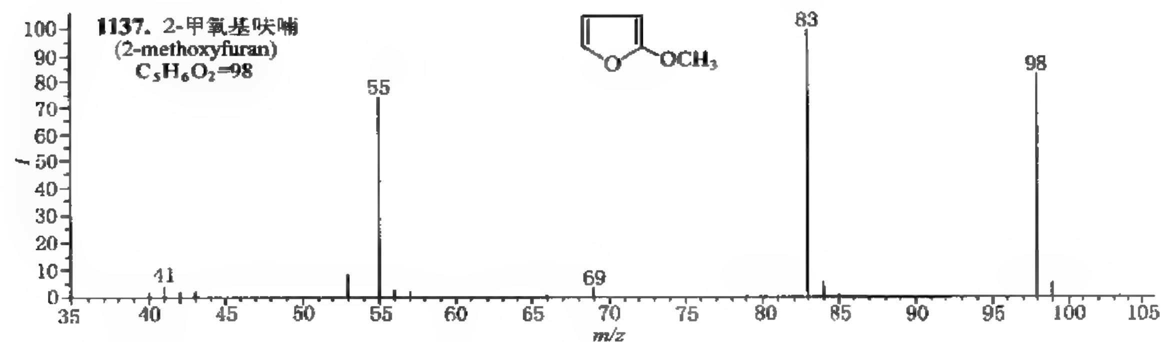


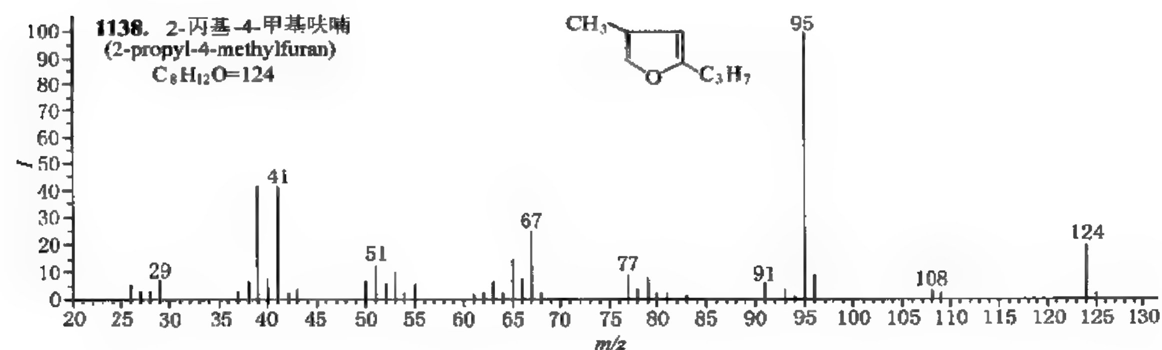



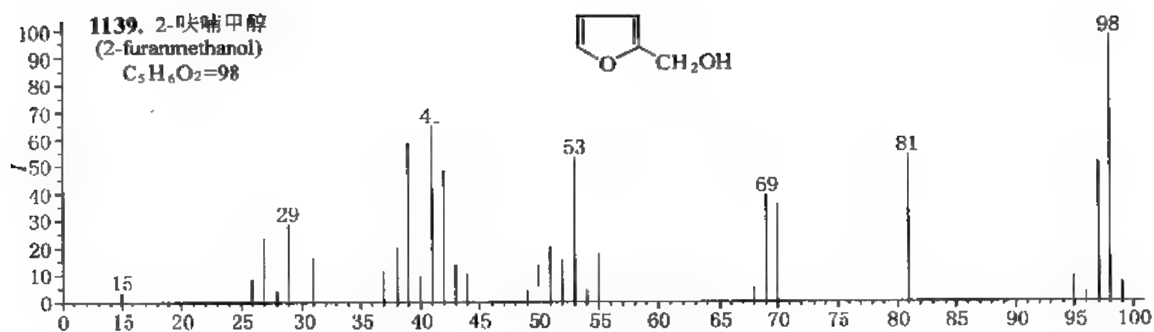



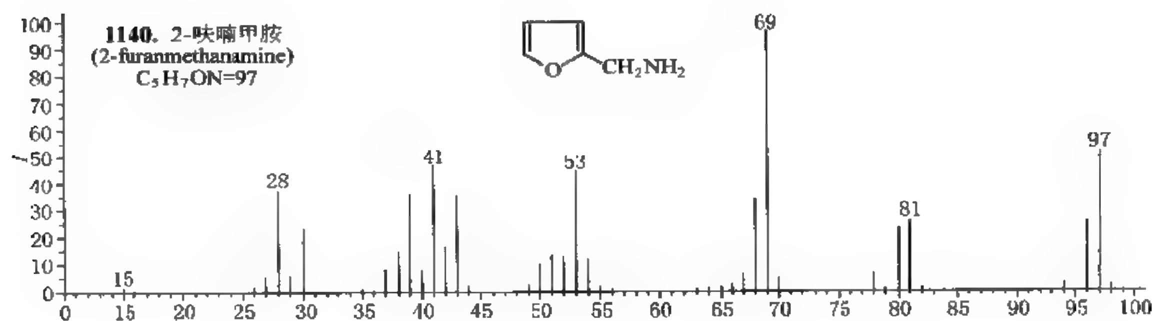

1135. 2,5-二甲基呋喃
(2,5-dimethylfuran)
$C_6H_8O$=96
$CH_3$ O $CH_3$
43
96
53
81
15
27
39
58 61 67
I
m/z

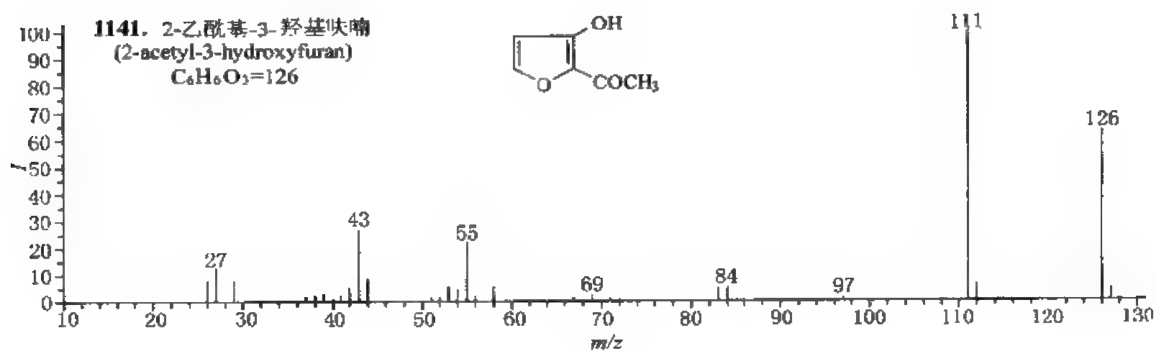

1136. 2-乙基呋喃
(2-ethylfuran)
$C_6H_8O$=96
O $C_2H_5$
81
53
96
39
67
77
I
m/z

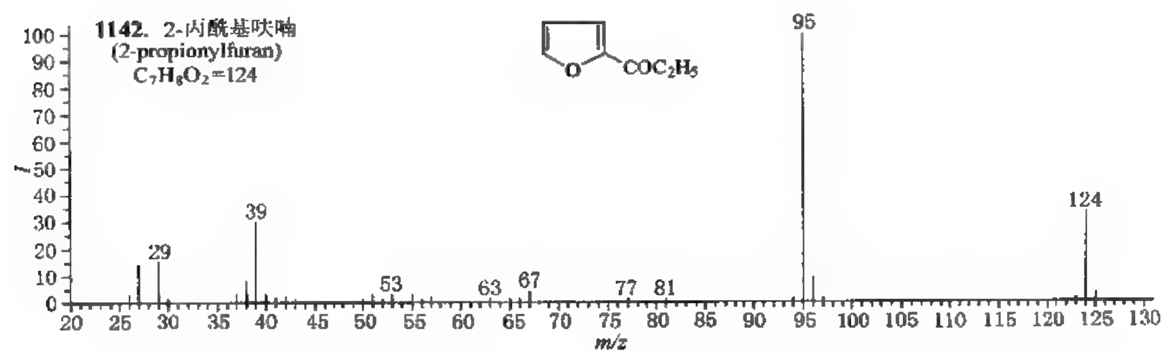

1137. 2-甲氧基呋喃
(2-methoxyfuran)
$C_5H_6O_2$=98
O $OCH_3$
83
98
55
41
69
I
m/z

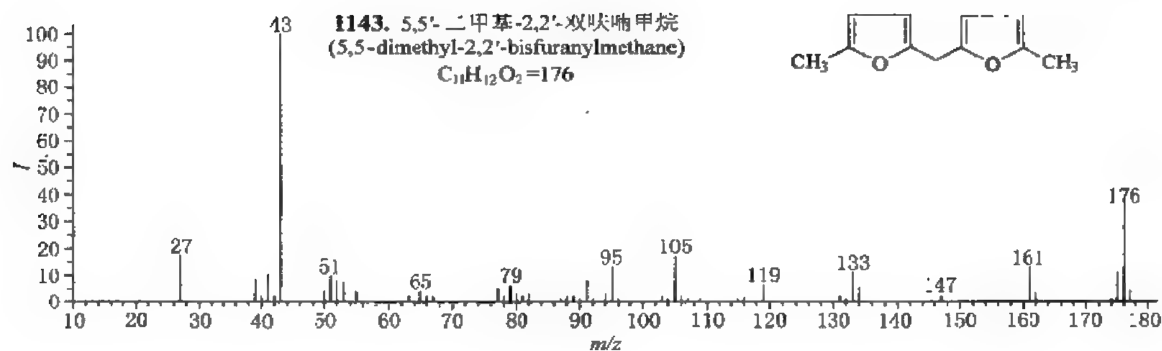

1138. 2-丙基-4-甲基呋喃
(2-propyl-4-methylfuran)
$C_8H_{12}O$=124
$CH_3$ O $C_3H_7$
95
41
67
124
51
77
29
91
108
I
m/z


1139. 2-呋喃甲醇
(2-furanmethanol)
$C_5H_6O_2$=98
$CH_2OH$
O
I
98
4
53
81
69
29
15
m/z


1140. 2-呋喃甲胺
(2-furanmethanamine)
$C_5H_7ON$=97
$CH_2NH_2$
O
I
69
97
41
53
28
81
15


1141. 2-乙酰基-3-羟基呋喃
(2-acetyl-3-hydroxyfuran)
$C_6H_6O_3$=126
OH
$COCH_3$
O
I
111
126
43
55
27
69
84
97
m/z


1142. 2-丙酰基呋喃
(2-propionylfuran)
$C_7H_8O_2$=124
$COC_2H_5$
O
I
95
124
39
29
53
63
67
77
81
m/z

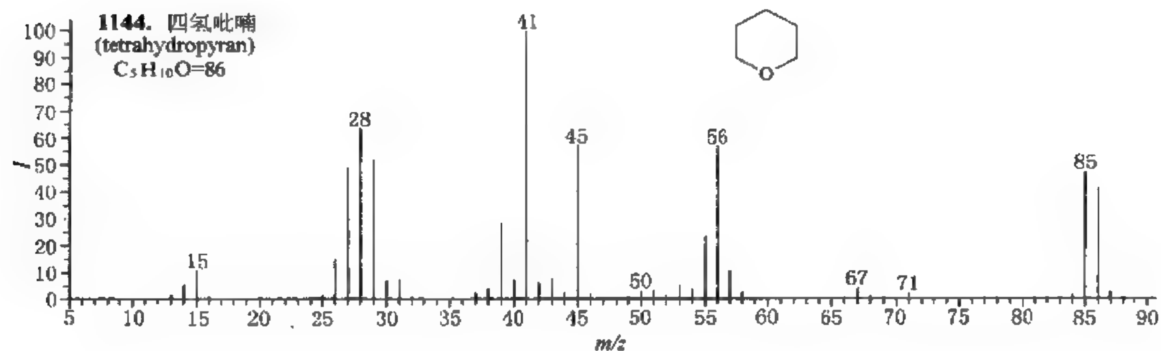


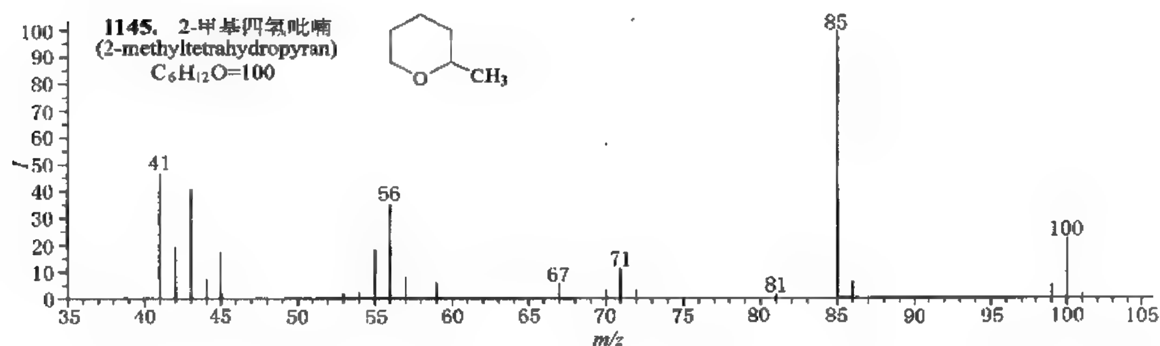

## 六、四氢吡喃类

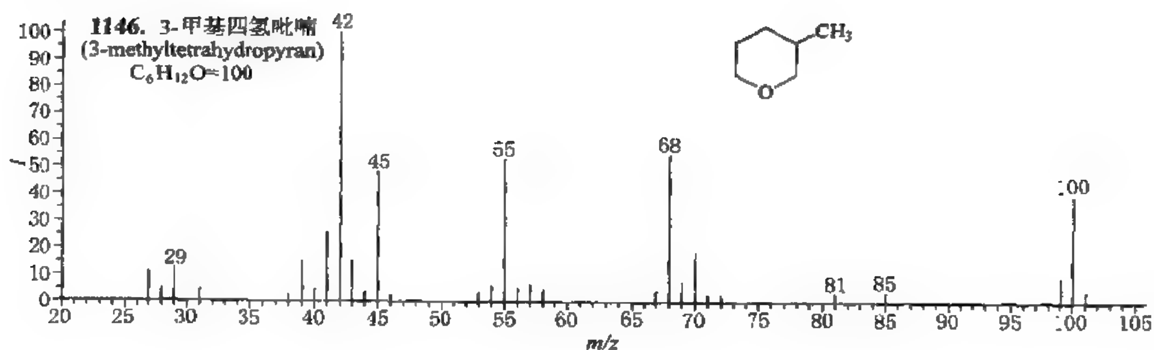
(1) 四氢吡喃（1144）的主要裂解途径有 M—H—$CH_2O$ 和 M—$CH_2O$—$CH_3$。

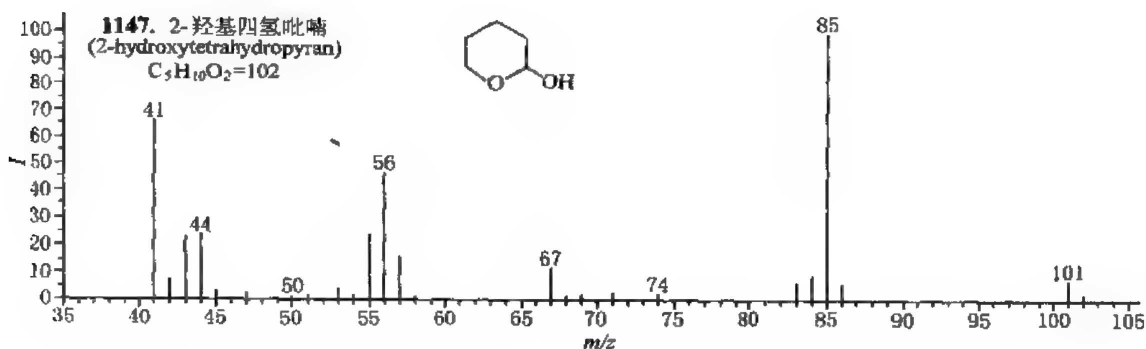
(2) 2-甲基四氢吡喃（1145）的主要裂解是失甲基，3-甲基四氢吡喃（1146）的裂解仍是 M—$CH_2O$—$CH_3$。

(3) 2-羟基四氢吡喃（1147）的裂解是 M—OH—CO。





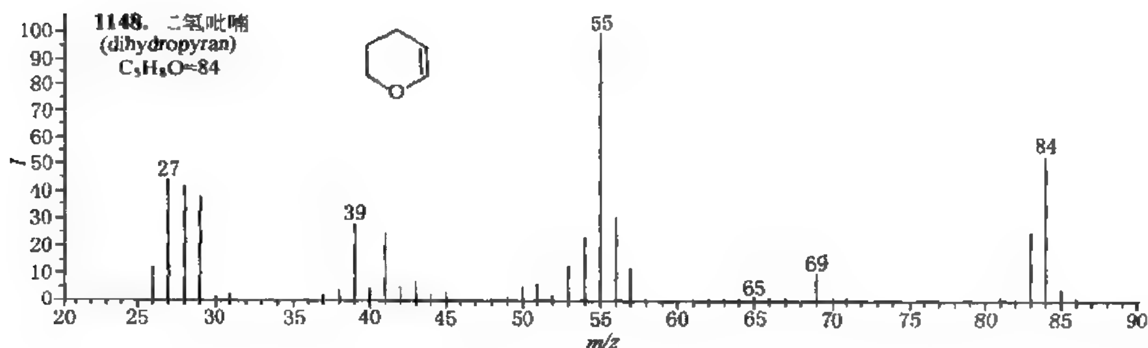

## 七、二氢吡喃类

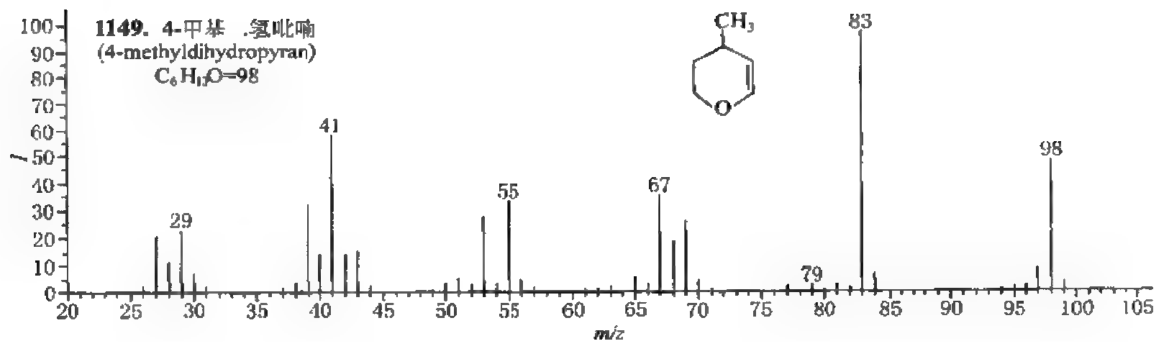
(1) 二氢吡喃类（1148～1151）的 M－1 离子都较强，然后的裂解是 RDA 裂解失去 $C_2H_4$ 或 $CH_2O$。

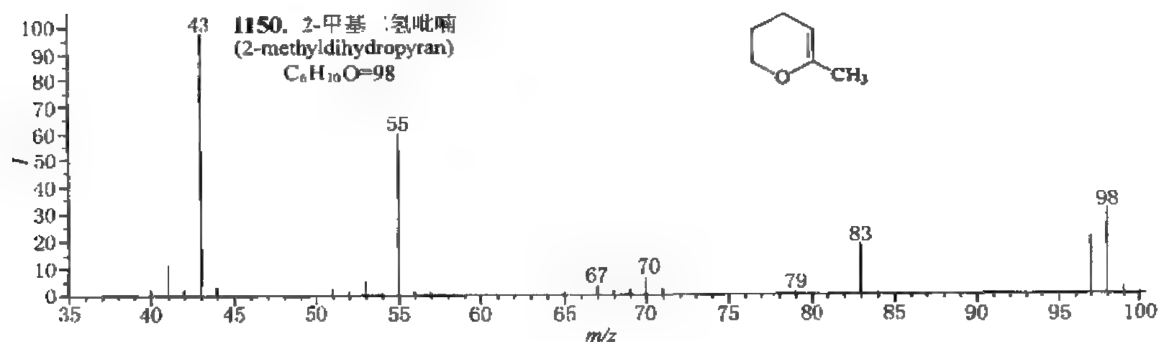
(2) 甲基二氢吡喃类（1049～1051）可以进行 $M-CH_3-C_2H_4$ 或 $M-CH_3-CH_2O$ 的裂解，第二步反应也是 RDA 裂解。

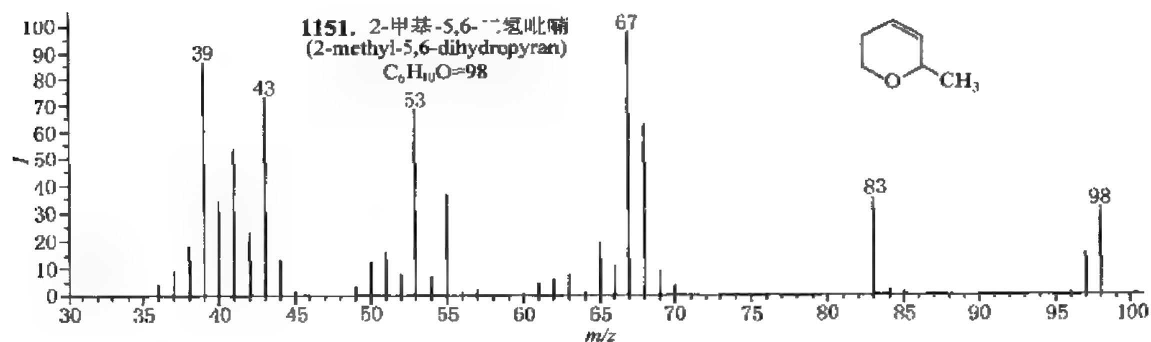
(3) 有的化合物分子离子可以直接进行 RDA 裂解。

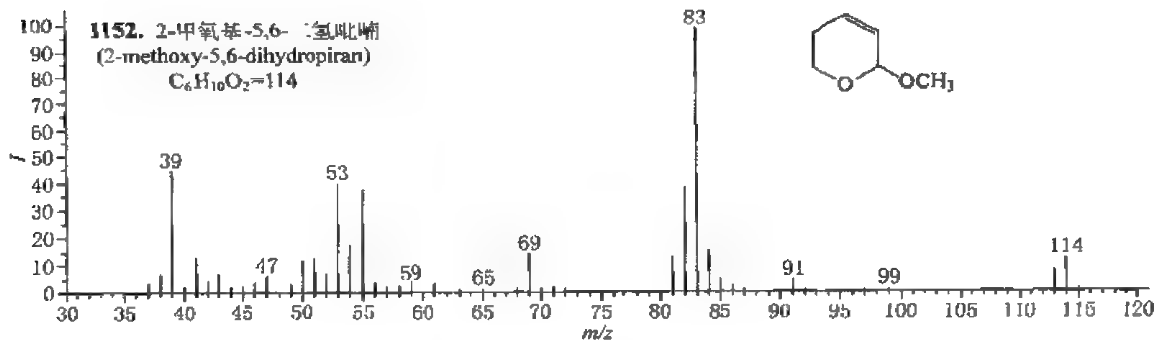
(4) 2-甲氧基取代物（1152）可以失去甲氧基．双键位置适宜时，也能进行 RDA 裂解失去 $CH_2O$。




1149. 4-甲基 .氢吡喃
(4-methyldihydropyran)
C6H12O=98
CH3
O
83
41
98
67
55
29
79
m/z
I


1150. 2-甲基 氢吡喃
(2-methyldihydropyran)
C6H10O=98
O
CH3
43
55
98
83
67
70
79
m/z
I


1151. 2-甲基-5,6-二氢吡喃
(2-methyl-5,6-dihydropyran)
C6H10O=98
O
CH3
67
39
43
53
83
98
m/z
I


1152. 2-甲氧基-5,6-二氢吡喃
(2-methoxy-5,6-dihydropiran)
C6H10O2=114
O
OCH3
83
39
53
69
47
59
65
91
99
114
m/z
I

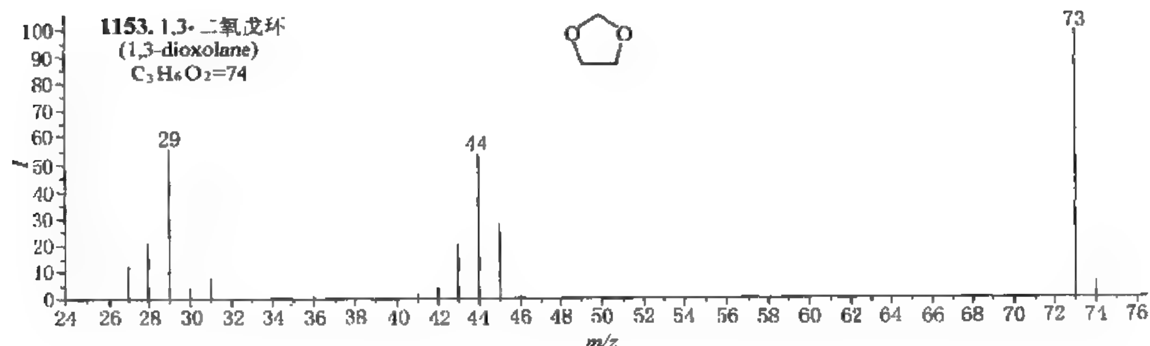
## 八、二氧戊环类

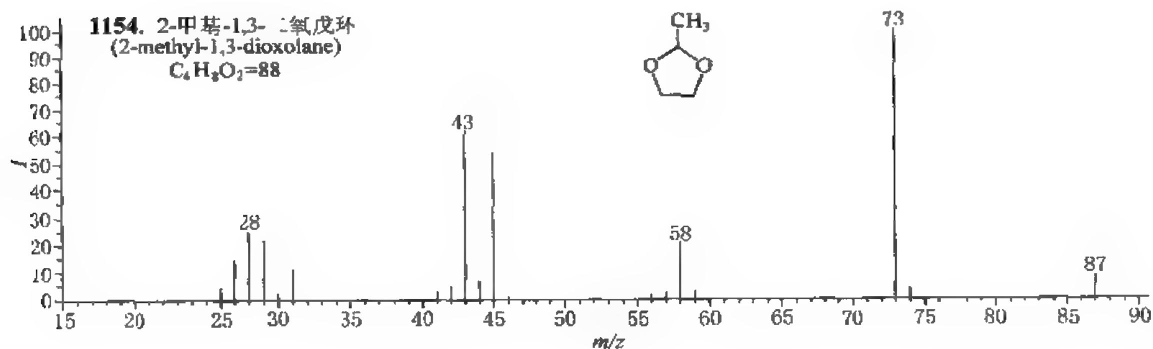
(1) 1,3-二氧戊烷（1153）的主要裂片离子是M−H，M−CHO和M−$CH_2O$。

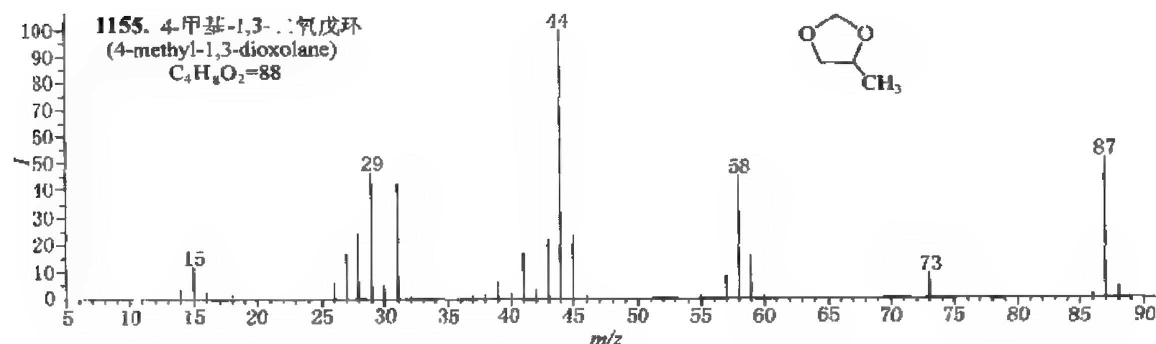
(2) 2-甲基1,3二氧戊环（1154）有4个碎片离子，即M−H，M−CHO，M−$CH_2O$和M−$CH_3$−$CH_2O$；4-甲基-1,3-二氧戊环（1155）的4个碎片离子是M−H，M−$CH_3$，M−$CH_2O$和M−$CH_3CHO$；2,2-二甲基-1,3-二氧戊环（1156）的碎片离子是M−$CH_3$，M−$CH_2O$和M−$CH_3$−$CH_3CHO$；其他甲基取代物（1157，1158）亦有相似的裂解。

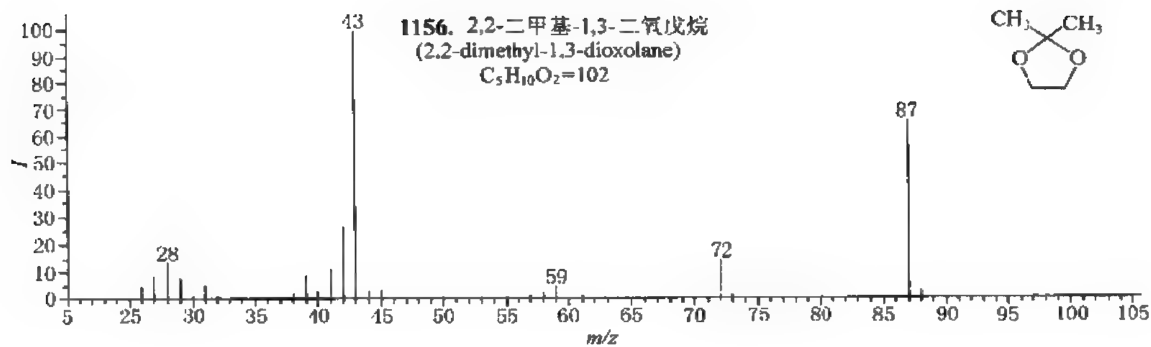
(3) 乙基取代的1,3-二氧戊环类（1159~1161）都有M−$C_2H_5$离子。

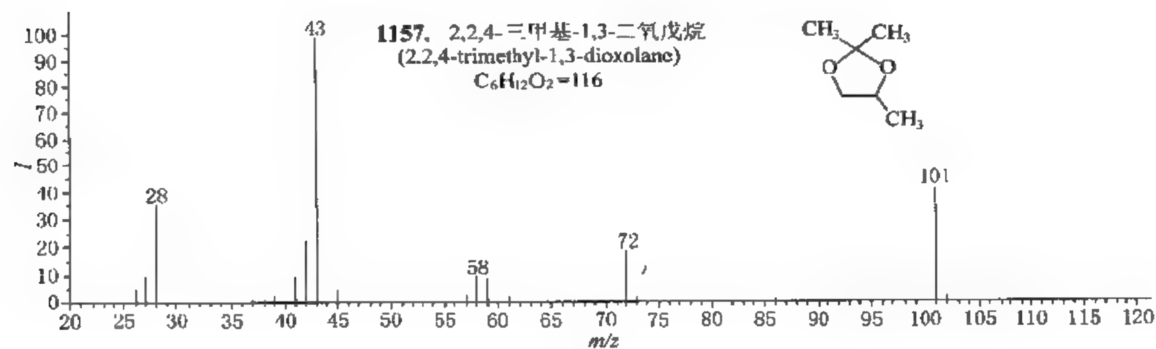
(4) 羟甲基取代的化合物（1162）是失去羟甲基。

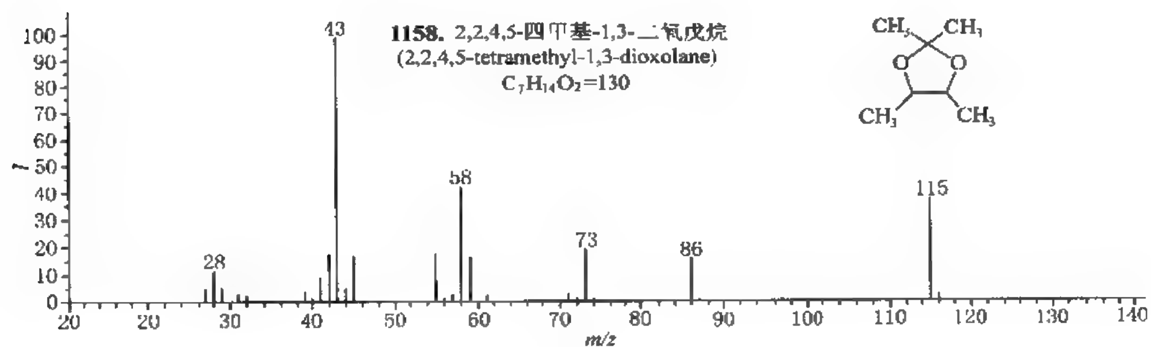


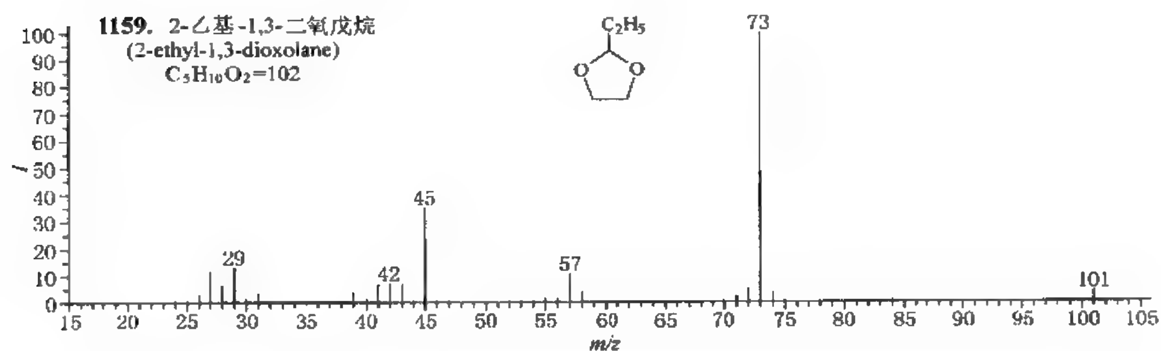



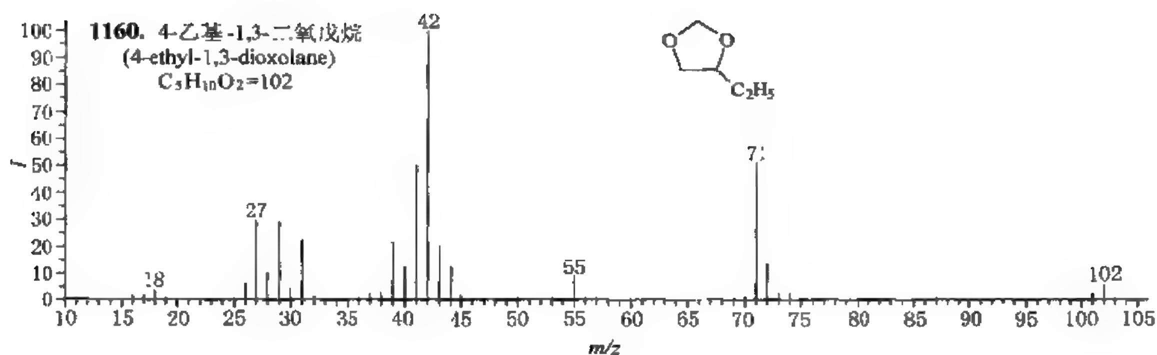



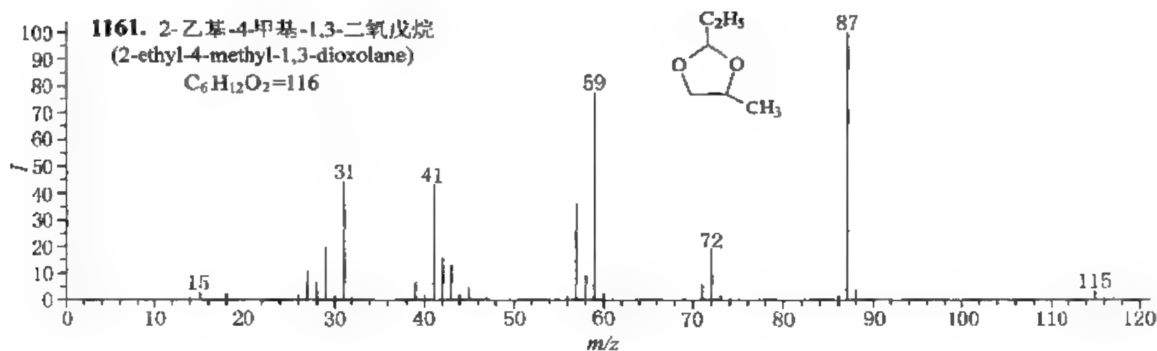

1156. 2,2-二甲基-1,3-二氧戊烷
(2,2-dimethyl-1,3-dioxolane)
$C_5H_{10}O_2$=102
43
87
72
59
28
I
m/z

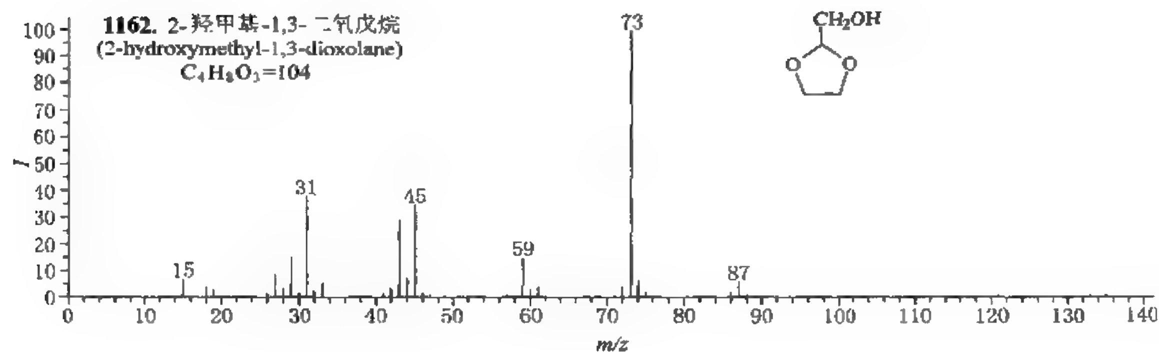

1157. 2,2,4-三甲基-1,3-二氧戊烷
(2,2,4-trimethyl-1,3-dioxolane)
$C_6H_{12}O_2$=116
43
101
28
72
58
I
m/z


1158. 2,2,4,5-四甲基-1,3-二氧戊烷
(2,2,4,5-tetramethyl-1,3-dioxolane)
$C_7H_{14}O_2$=130
43
58
115
73
86
28
I
m/z


1159. 2-乙基-1,3-二氧戊烷
(2-ethyl-1,3-dioxolane)
$C_5H_{10}O_2$=102
73
45
29
42
57
101
I
m/z



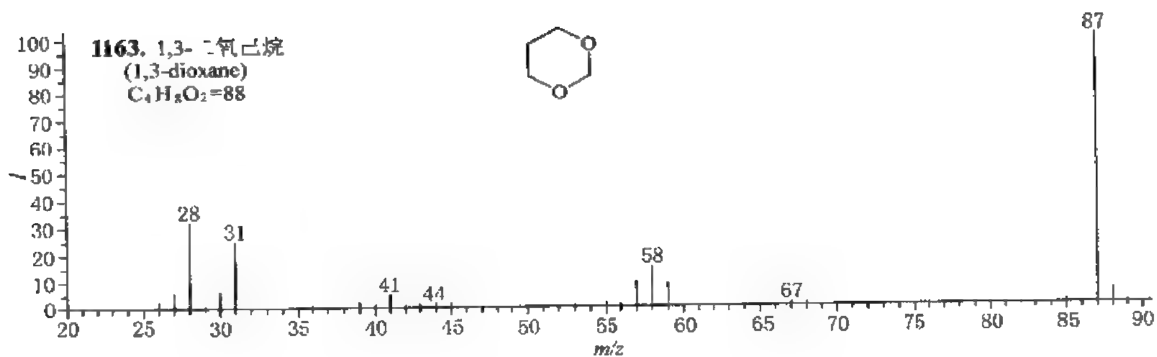



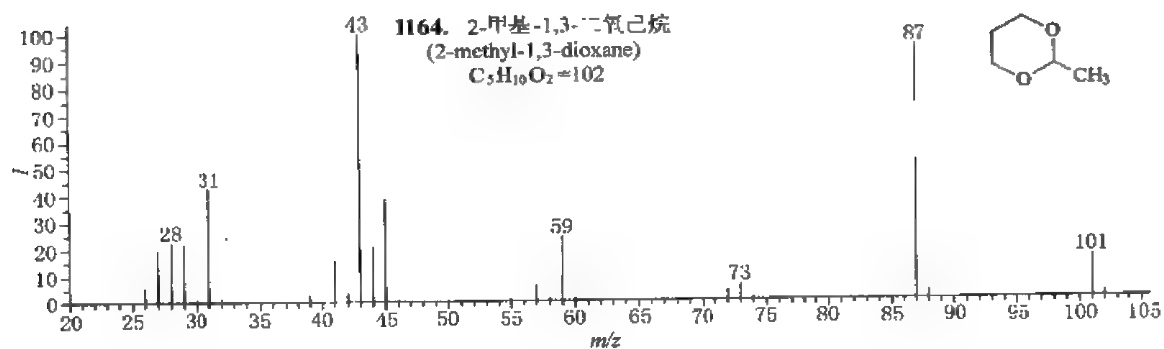



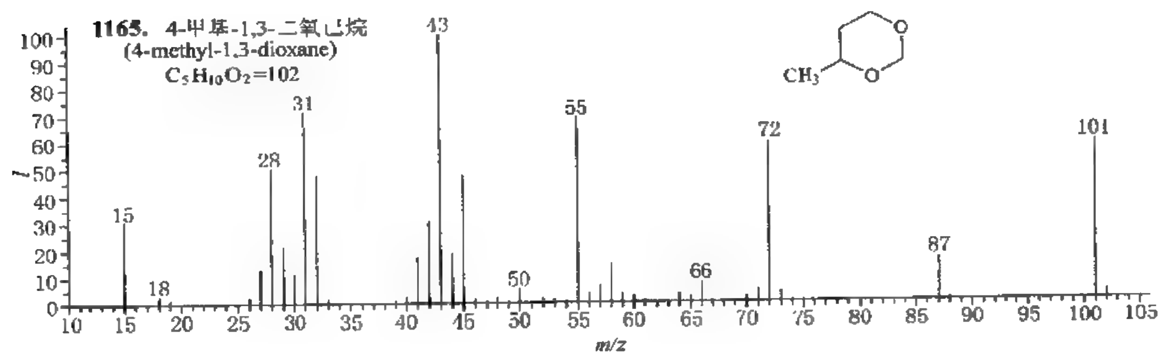

## 九、二氧己环类

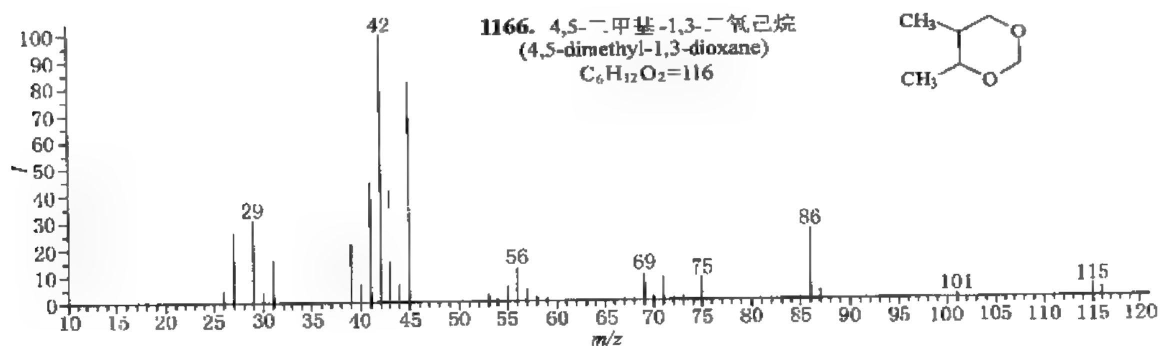
（1）1,3-二氧己环类（1163～1167）的 M－H 离子很强，M－$CH_2O$ 离子也较强，有甲基取代者（1164～1167）都有较强的 M－$CH_3$ 离子，并能因 RDA 裂解继续失去 $C_2H_4$ 或 $CH_2O$。

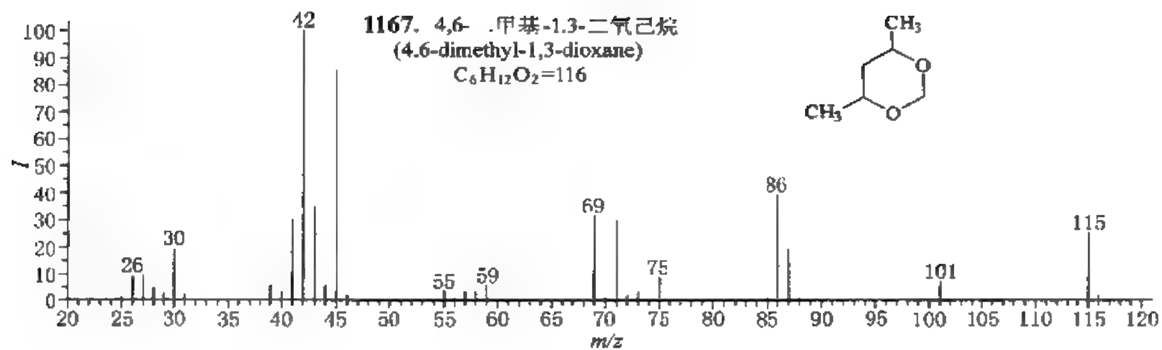
（2）1,4-二氧己环（1168）的裂解是失去甲醛，二甲基取代物（1169，1170）都有 M－$CH_3$ 和 M－$CH_3CHO$离子。

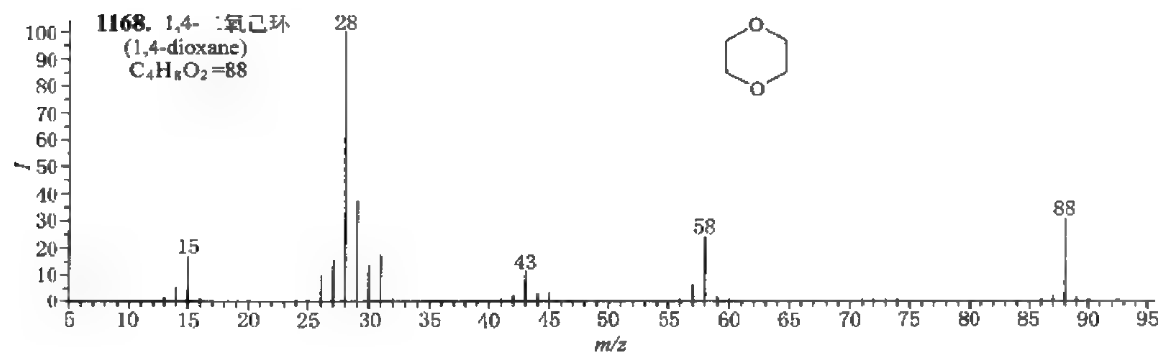

1163. 1,3-二氧己烷
(1,3-dioxane)
C₄H₈O₂=88
87
28
31
58
41
44
67
m/z

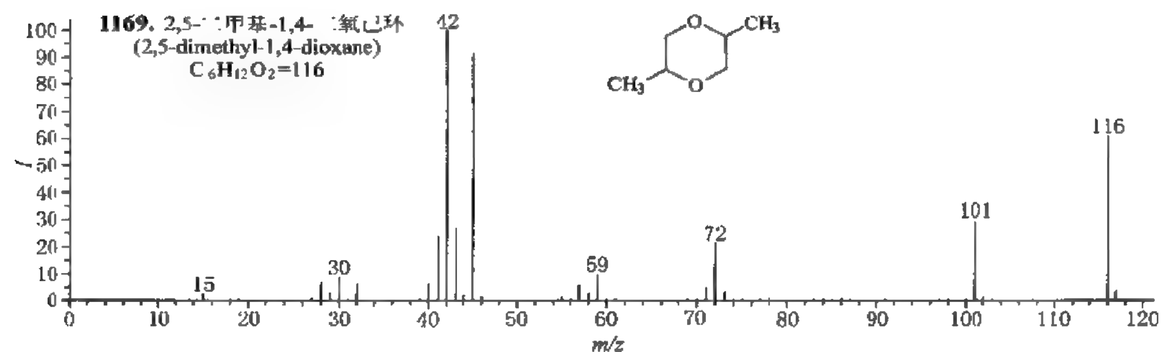

1164. 2-甲基-1,3-二氧己烷
(2-methyl-1,3-dioxane)
C₅H₁₀O₂=102
CH₃
43
87
31
28
59
101
73
m/z

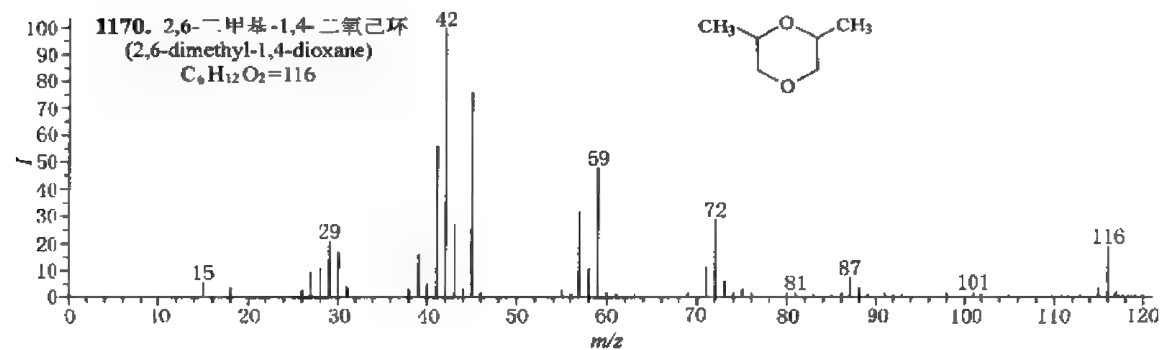

1165. 4-甲基-1,3-二氧己烷
(4-methyl-1,3-dioxane)
C₅H₁₀O₂=102
CH₃
43
31
55
72
101
28
15
18
87
66
50
m/z


1166. 4,5-二甲基-1,3-二氧己烷
(4,5-dimethyl-1,3-dioxane)
C₆H₁₂O₂=116
CH₃
CH₃
42
29
86
56
69
75
101
115
m/z


1167. 4,6-二甲基-1,3-二氧己烷
(4,6-dimethyl-1,3-dioxane)
$C_6H_{12}O_2$=116
CH3
O
O
CH3
I
m/z
42
30
26
55
59
69
75
86
101
115

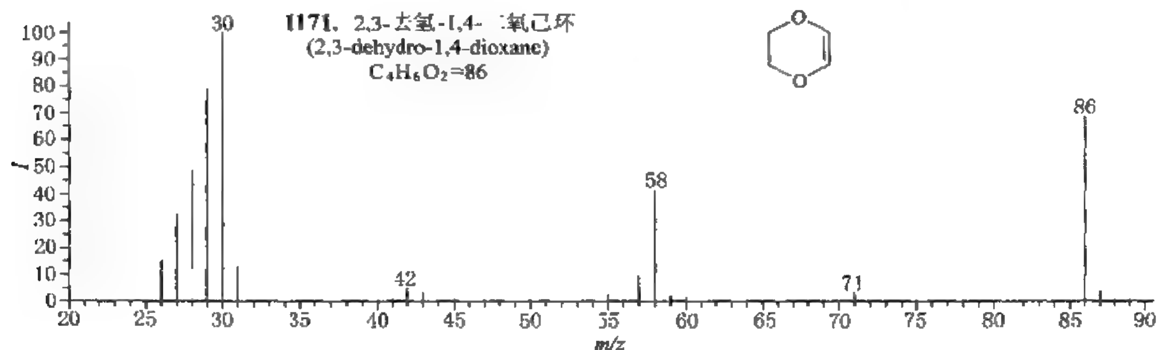

1168. 1,4-二氧己环
(1,4-dioxane)
$C_4H_8O_2$=88
O
O
I
m/z
28
15
43
58
88

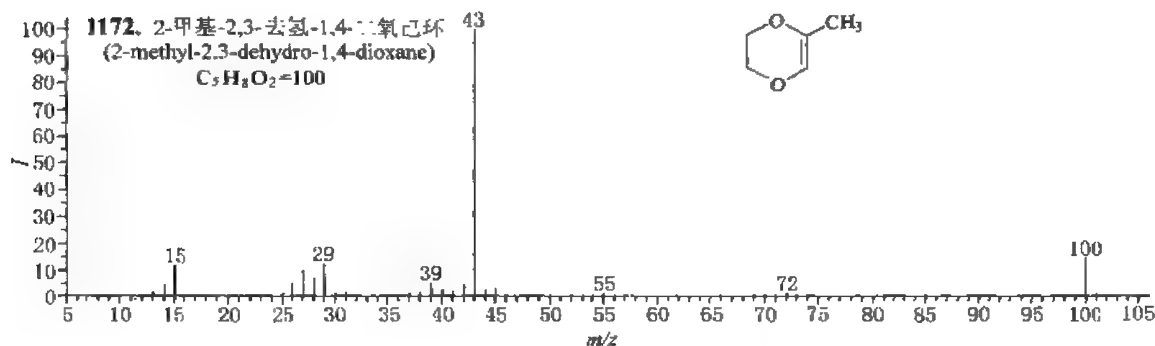

1169. 2,5-二甲基-1,4-二氧己环
(2,5-dimethyl-1,4-dioxane)
$C_6H_{12}O_2$=116
O
CH3
CH3
O
I
m/z
42
116
101
72
59
30
15

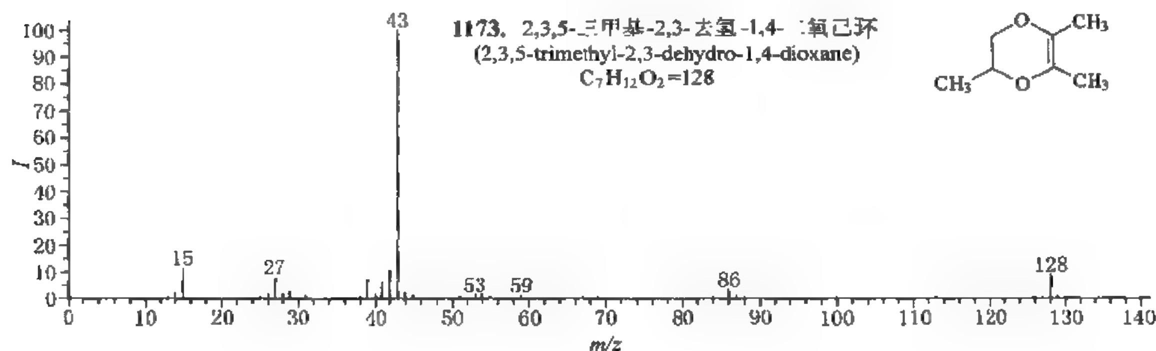

1170. 2,6-二甲基-1,4-二氧己环
(2,6-dimethyl-1,4-dioxane)
$C_6H_{12}O_2$=116
CH3
O
CH3
O
I
m/z
42
59
72
29
116
15
81
87
101

## 十、2,3-去氢-1,4-二氧己环类

这类化合物（1171～1173）都能进行 RDA 裂解失去乙烯或丙烯（有甲基取代时），然后再失去 CHO，$CH_2O$ 或 $CH_3CO$。



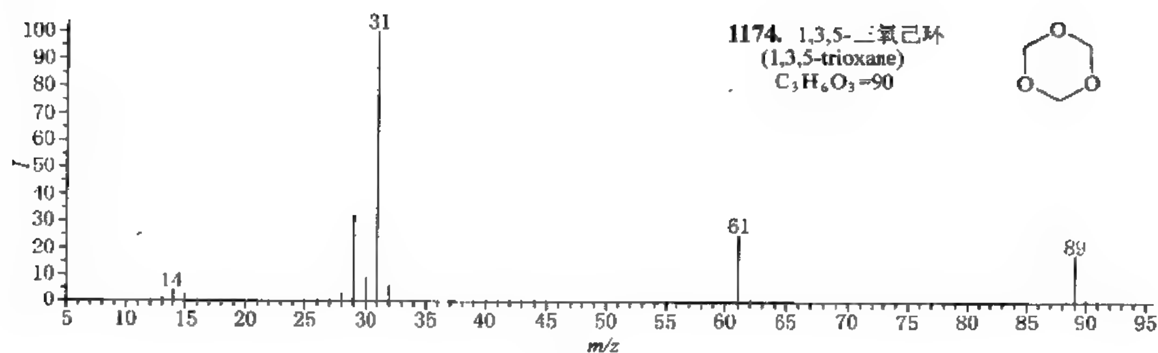



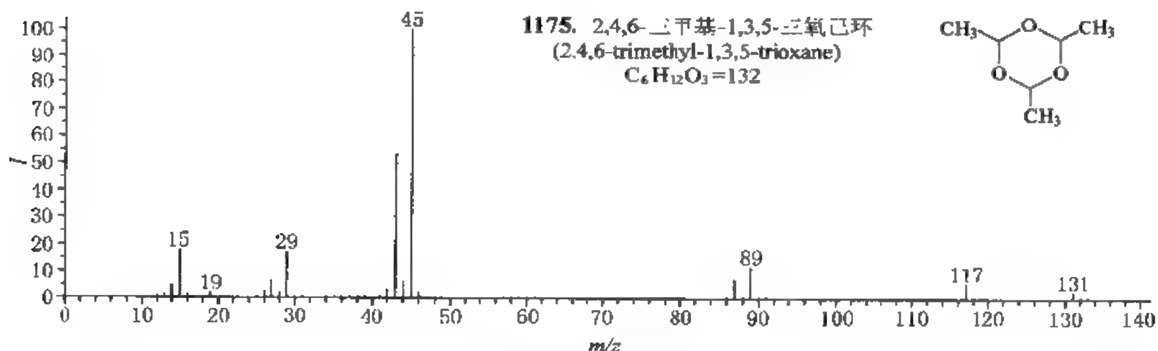

## 十一、三氧己环类

(1) 1,3,5-三氧己环（1174）的 2 个离子是 M－29 和 $m/z$ 31，结构分别为 $CH_2{=}\dot{O}{-}CH_2OH$ 和 $H\overset{+}{O}{=}CH_2$。

(2) 2,4,6-三甲基-1,3,5-三氧己环（1175）的碎片离子分别为 M－H，M－$CH_3$，M－$CH_3$－CO，M－$OC_2H_5$，$H\overset{+}{O}{=}CHCH_3$ 和 $CH_3CO^+$。




**1174.** 1,3,5-三氧己环
(1,3,5-trioxane)
$C_3H_6O_3$=90




**1175.** 2,4,6-三甲基-1,3,5-三氧己环
(2,4,6-trimethyl-1,3,5-trioxane)
$C_6H_{12}O_3$=132

## 十二、苯并呋喃类

(1) 苯并二氢呋喃（1176）的裂解途径是M—H—CO；2-甲基苯并二氢呋喃（1177）的裂解途径是M—$CH_3$—CO。

(2) 苯并呋喃（1178）的两条裂解途径是M—CO—$C_2H_2$和M—CHO—$C_2H_2$。

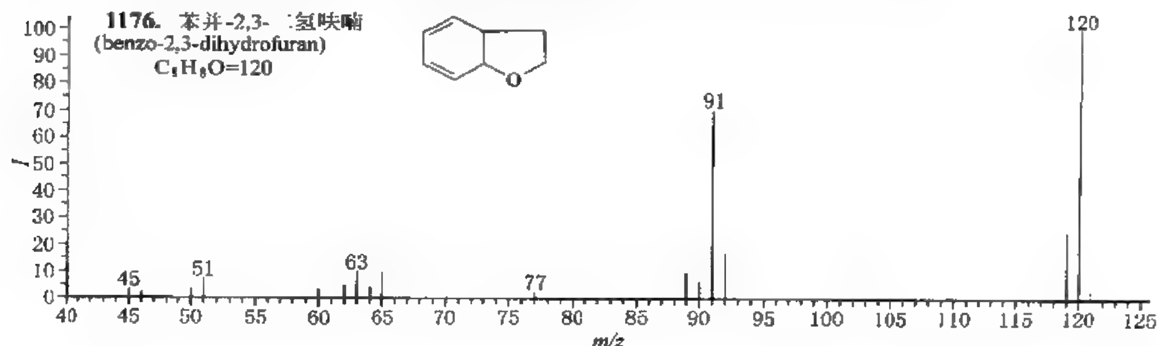
(3) 单甲基苯并呋喃类（1179，1180）的裂解途径是M—H—CO—$C_2H_2$—$C_2H_2$；二甲基取代物(1181)有两条裂解途径，即M—H—CO—$C_2H_2$—$C_2H_2$和M—$CH_3$—CO—$C_2H_2$—$C_2H_2$。

(4) 甲氧基取代的苯并呋喃类（1182，1183）也有两条裂解途径，即M—$CH_3$—CO—CO—$C_2H_2$和M—$CH_2O$—CHO—$C_2H_2$。

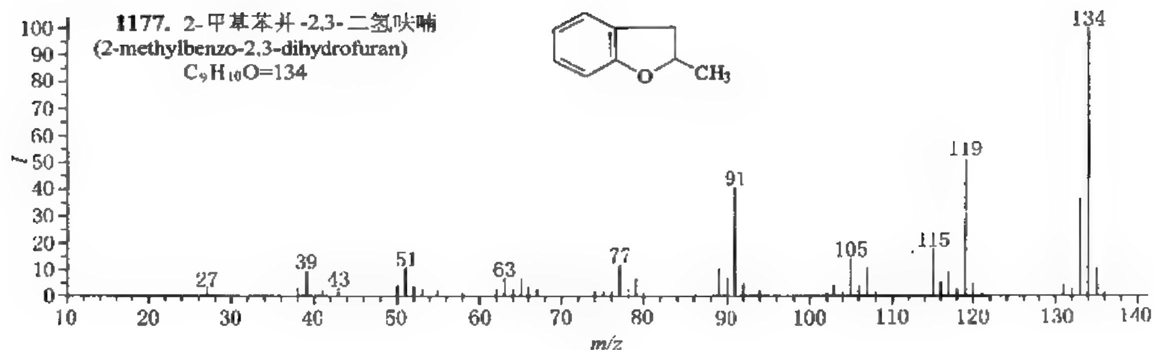
(5) 氯和溴代苯并呋喃（1184～1186）的主要裂解途径是M—X—CO—$C_2H_2$。

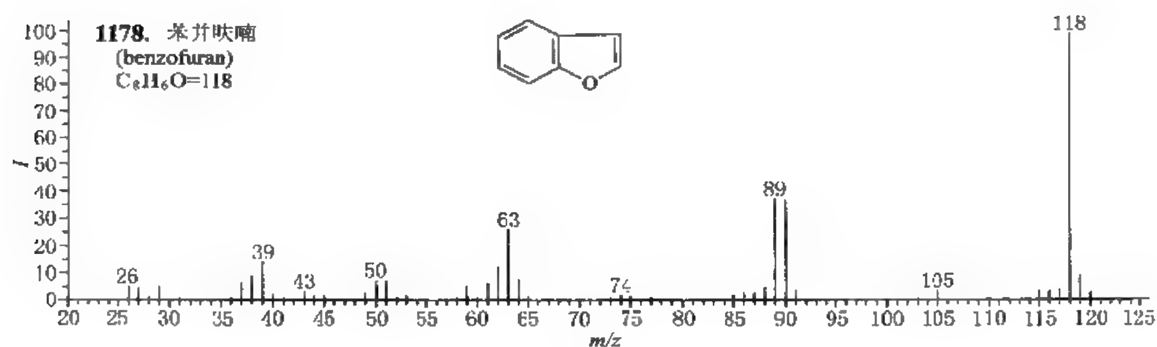
(6) 2-乙酰基苯并呋喃(1187)的主要碎片离子是M—$CH_3$，次要的裂解是M—$CH_2CO$—CHO—$C_2H_2$。

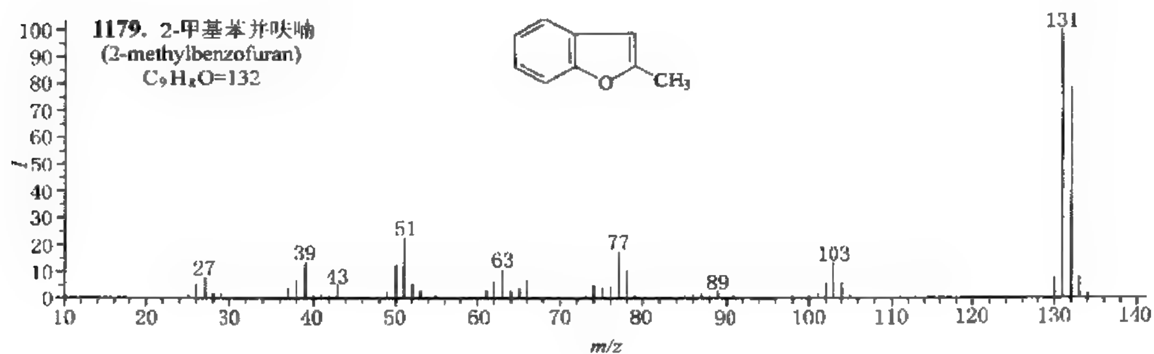
(7) 3-苯并呋喃羧酸（1188）的裂解途径是M—OH—CO—CO—$C_2H_2$。

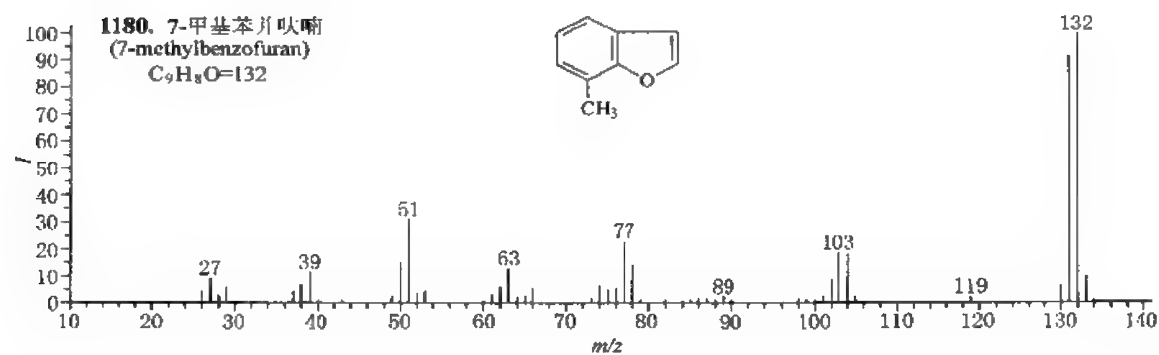


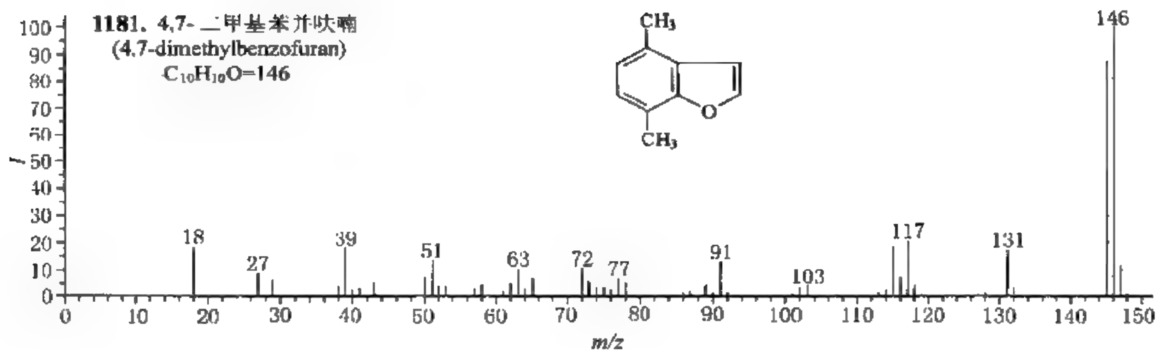

**1176.** 苯并-2,3-二氢呋喃
(benzo-2,3-dihydrofuran)
$C_8H_8O$=120


1177. 2-甲基苯并-2,3-二氢呋喃
(2-methylbenzo-2,3-dihydrofuran)
C9H10O=134
CH3
O
134
119
91
115
105
77
63
51
39
43
27
I
m/z

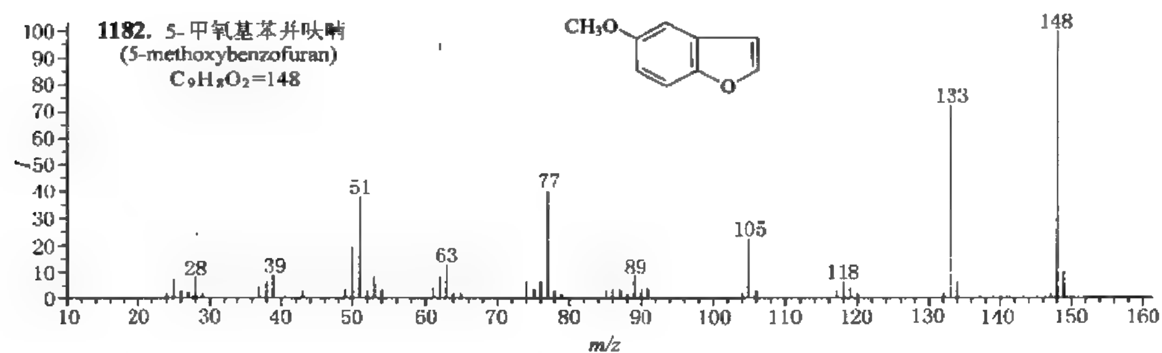

1178. 苯并呋喃
(benzofuran)
C8H6O=118
O
118
89
63
39
26
43
50
74
105
I
m/z


1179. 2-甲基苯并呋喃
(2-methylbenzofuran)
C9H8O=132
O
CH3
131
51
77
63
39
27
43
103
89
I
m/z

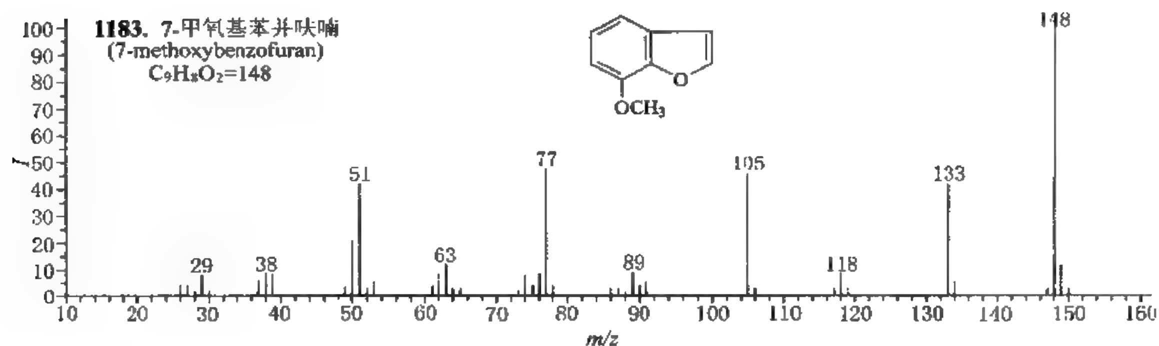

1180. 7-甲基苯并呋喃
(7-methylbenzofuran)
C9H8O=132
O
CH3
132
51
77
103
63
39
27
89
119
I
m/z



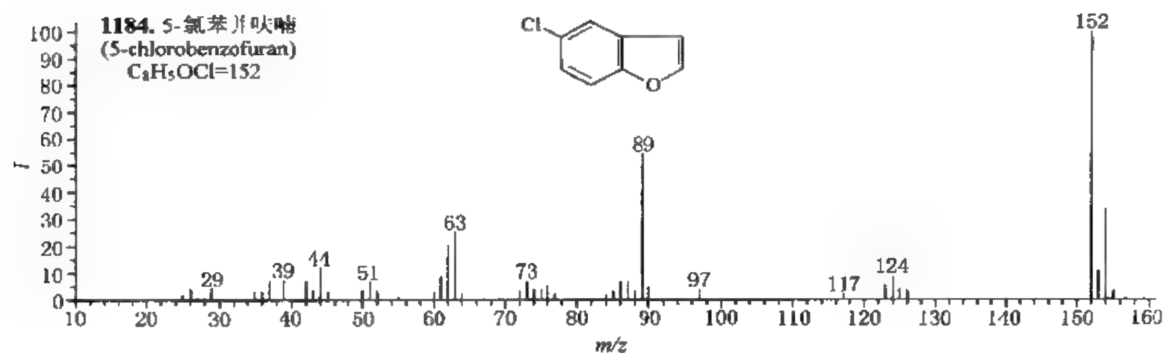
1181. 4,7-二甲基苯并呋喃
(4,7-dimethylbenzofuran)
C10H10O=146
CH3
O
CH3
146
18
27
39
51
63
72
77
91
103
117
131
I
m/z

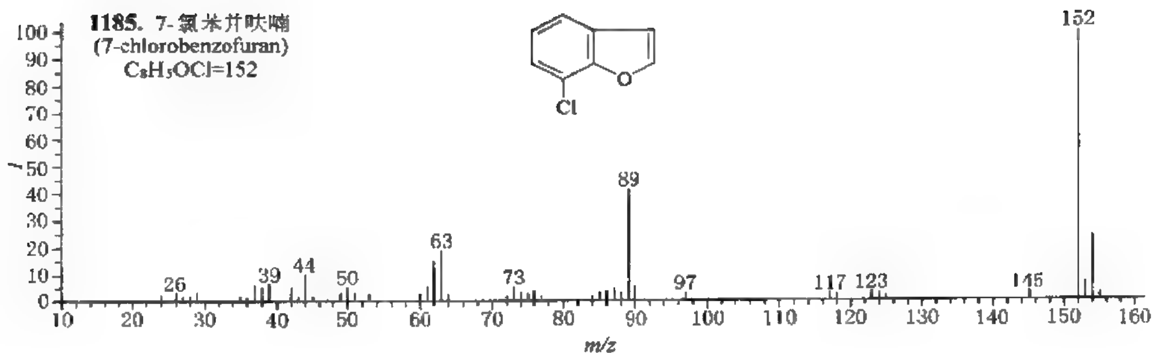
1182. 5-甲氧基苯并呋喃
(5-methoxybenzofuran)
C9H8O2=148
CH3O
O
148
133
105
77
51
63
89
118
28
39
I
m/z

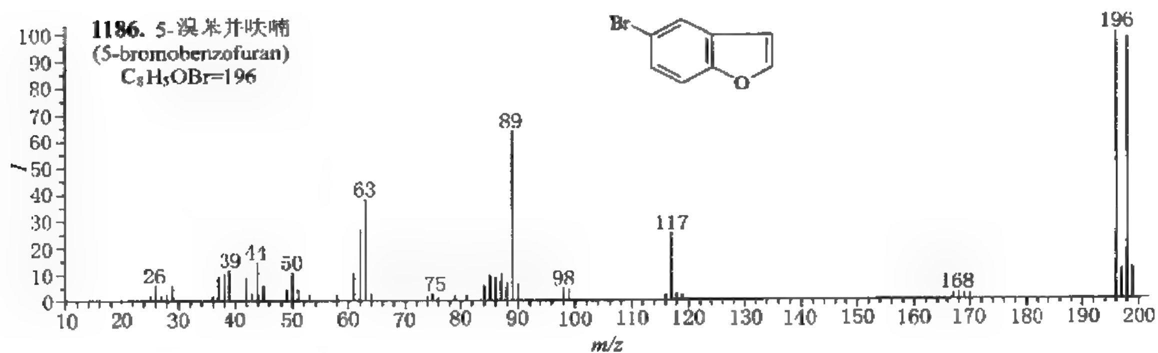



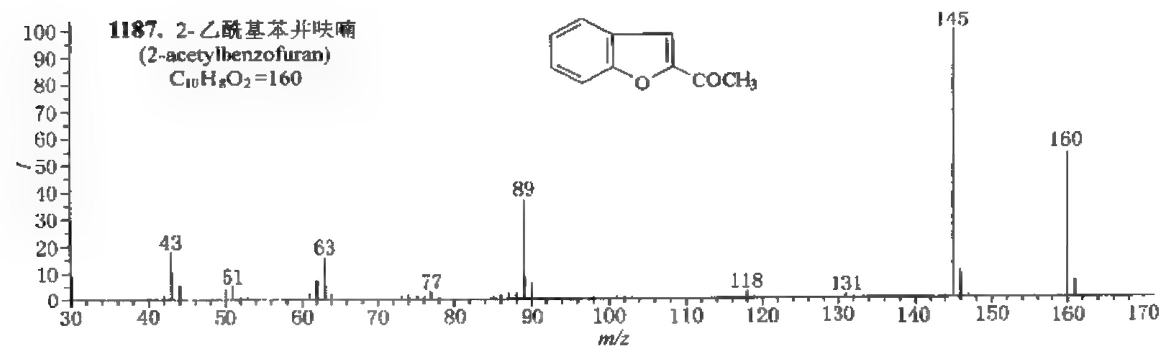
1183. 7-甲氧基苯并呋喃
(7-methoxybenzofuran)
C9H8O2=148
O
OCH3
148
51
77
105
133
29
38
63
89
118
I
m/z

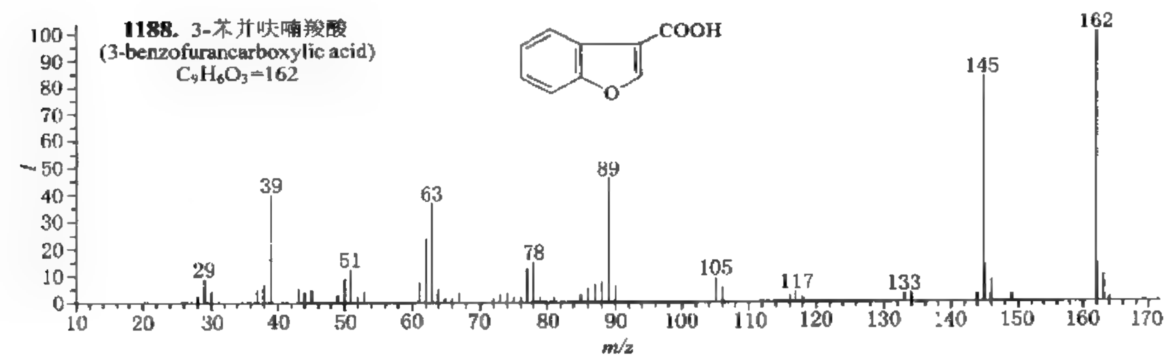



1184. 5-氯苯并呋喃
(5-chlorobenzofuran)
C8H5OCl=152
Cl
O
152
89
63
29
39
44
51
73
97
117
124
I
m/z


1185. 7-氯苯并呋喃
(7-chlorobenzofuran)
C8H5OCl=152
Cl
O
152
89
63
73
26
39
44
50
97
117
123
145
I
m/z


1186. 5-溴苯并呋喃
(5-bromobenzofuran)
C8H5OBr=196
Br
O
196
89
63
117
26
39
44
50
75
98
168
I
m/z


1187. 2-乙酰基苯并呋喃
(2-acetylbenzofuran)
C10H8O2=160
O
COCH3
145
160
89
43
63
51
77
118
131
I
m/z

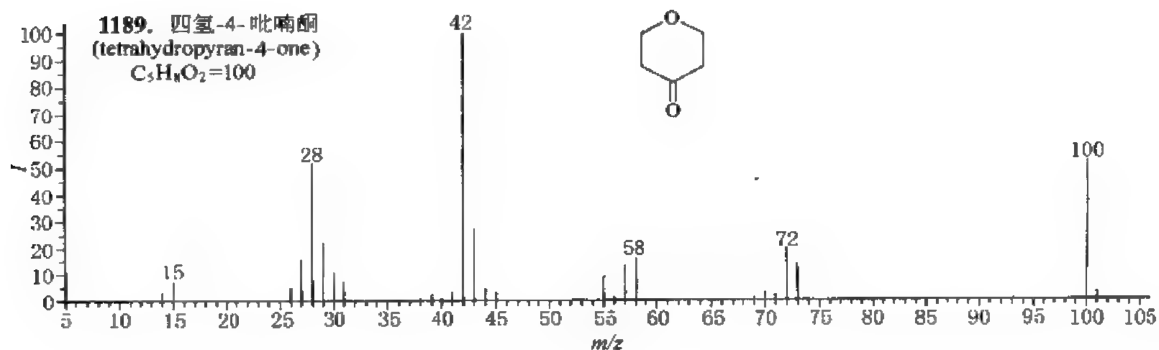

1188. 3-苯并呋喃羧酸
(3-benzofurancarboxylic acid)
C9H6O3=162
COOH
O
162
145
89
39
63
29
51
78
105
117
133
I
m/z

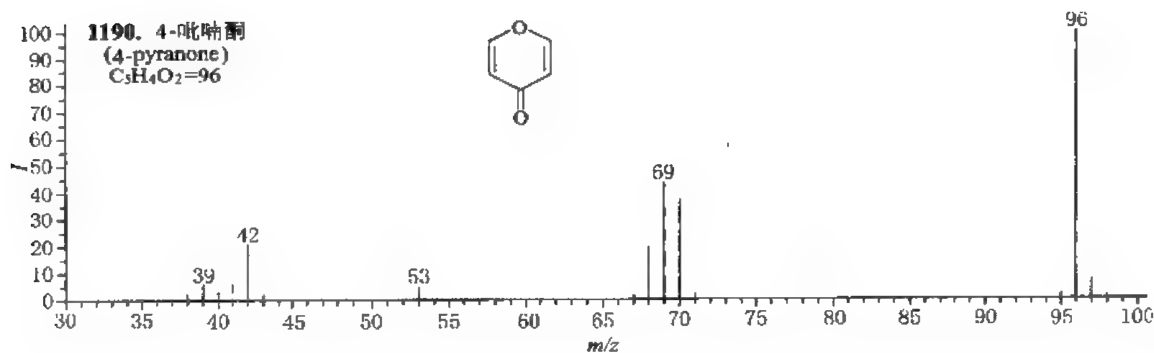
## 十三、4-吡喃酮类

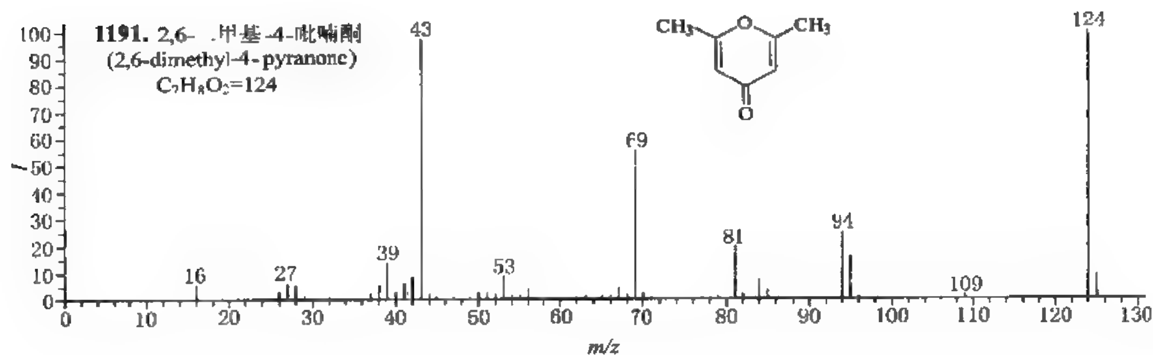
（1）四氢-4-吡喃酮（1189）的主要碎片离子有 M－CO 和 $CH_2CO^{+\cdot}$ 离子。

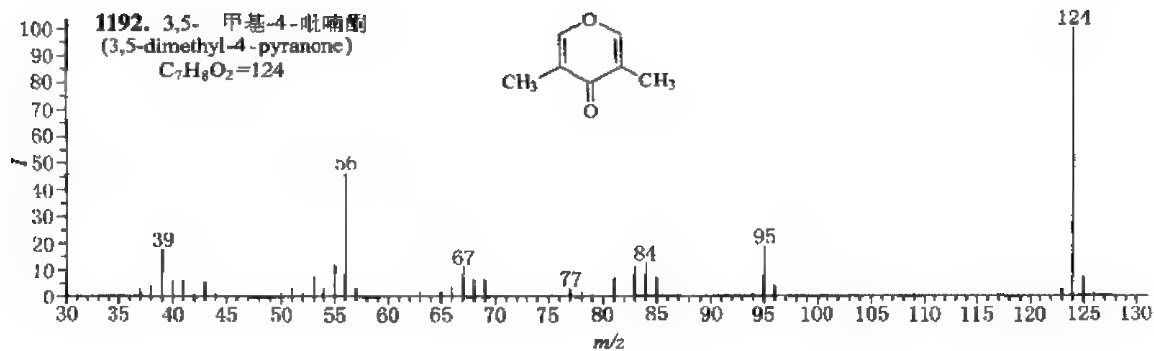
（2）4-吡喃酮(1190)的主要碎片离子来自 RDA 裂解产生的 $M-C_2H_2$ 以及再失一氢原子的离子。

（3）各种取代的 4-吡喃酮（1191～1199）都有 M－CHO 离子，裂解方式尚不清楚。

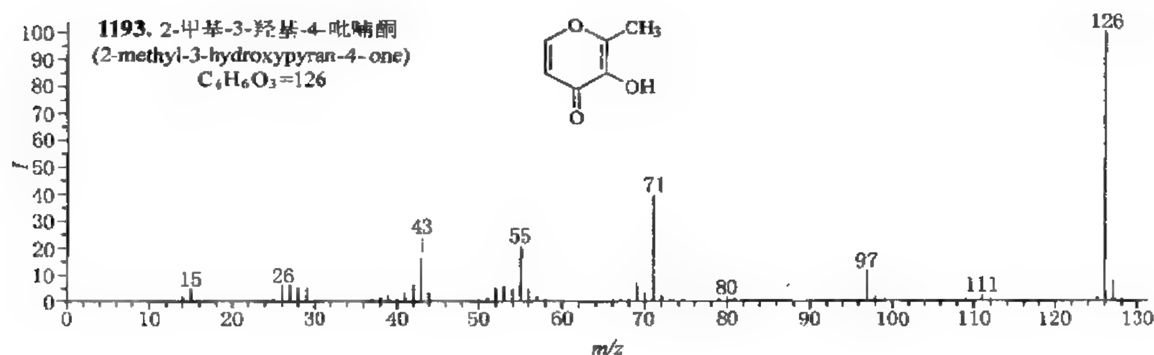


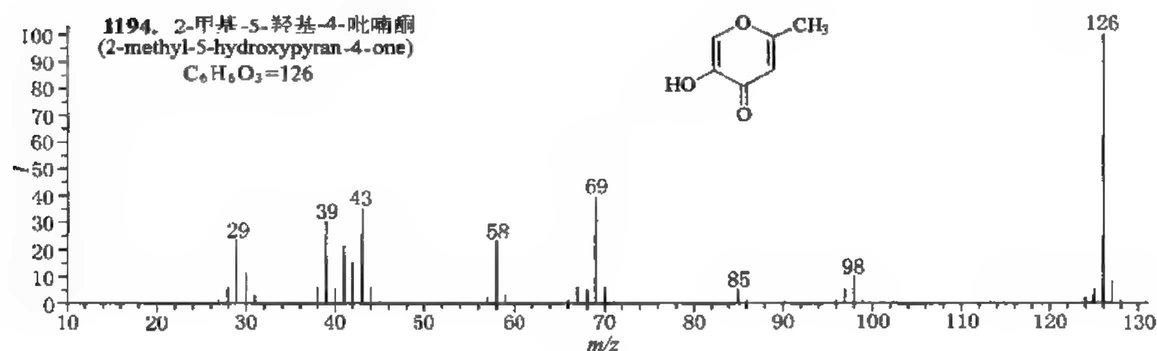





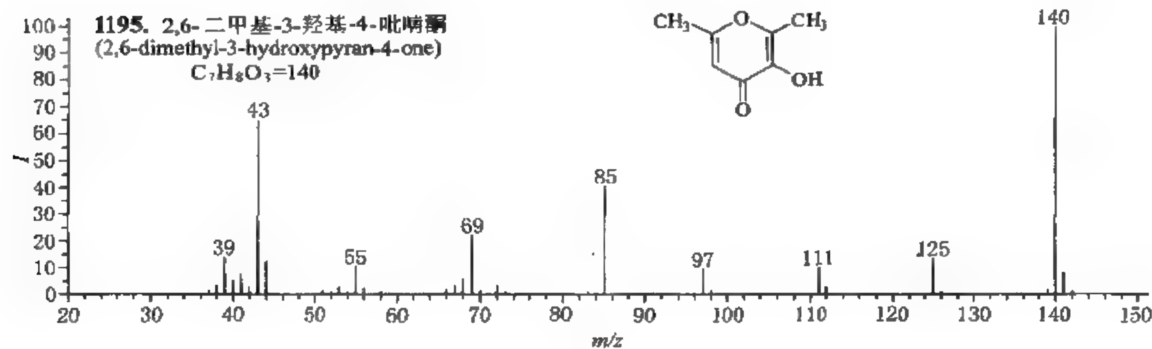
1192. 3,5- 甲基-4-吡喃酮
(3,5-dimethyl-4-pyranone)
$C_7H_8O_2$=124
CH₃
CH₃
O
O
124
56
39
67
77
84
95
I
m/z

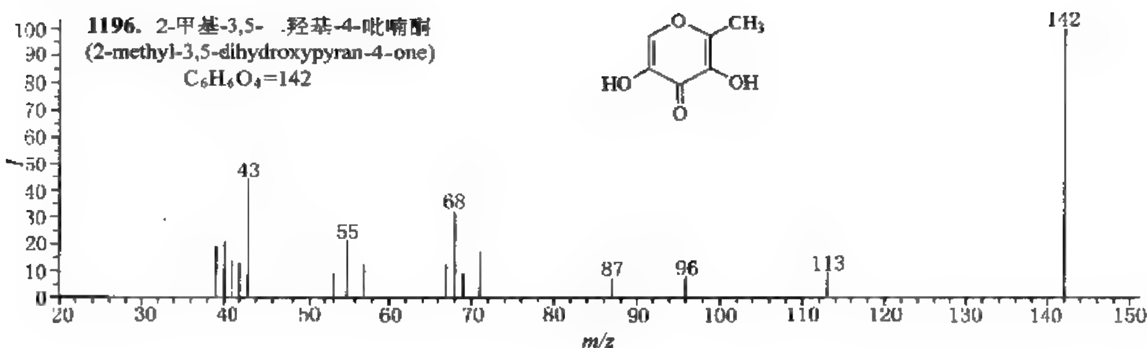
1193. 2-甲基-3-羟基-4-吡喃酮
(2-methyl-3-hydroxypyran-4-one)
$C_6H_6O_3$=126
CH₃
OH
O
126
71
43
55
15
26
80
97
111
I
m/z

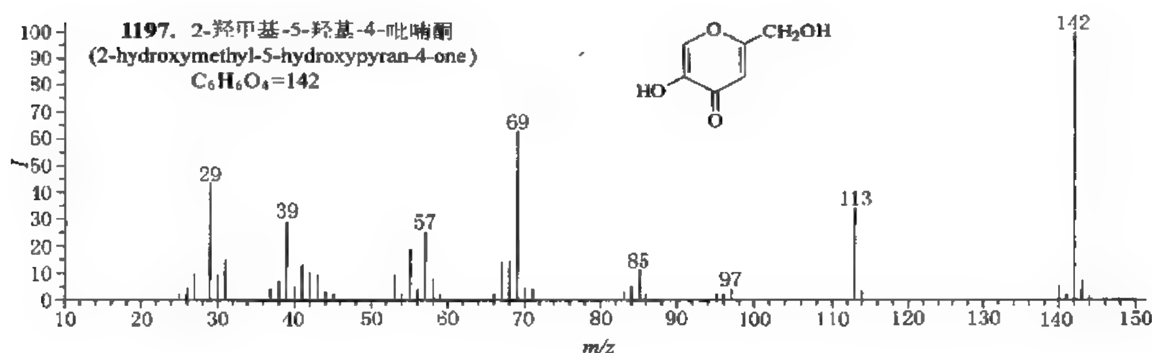



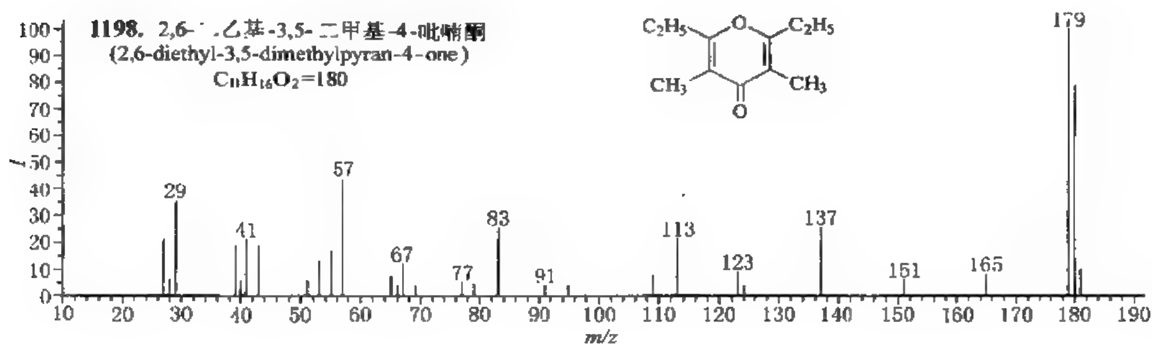
1194. 2-甲基-5-羟基-4-吡喃酮
(2-methyl-5-hydroxypyran-4-one)
$C_6H_6O_3$=126
CH₃
HO
O
126
69
43
39
29
58
85
98
I
m/z

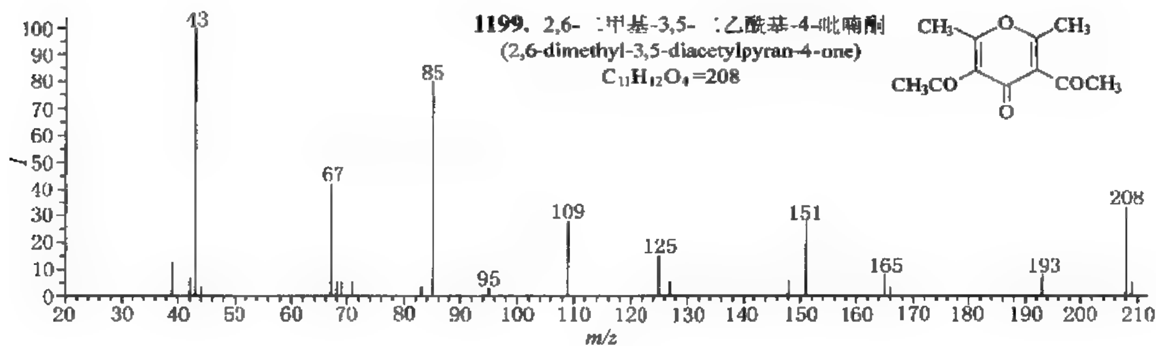



1195. 2,6-二甲基-3-羟基-4-吡喃酮
(2,6-dimethyl-3-hydroxypyran-4-one)
$C_7H_8O_3$=140
CH₃
CH₃
OH
O
140
43
85
69
39
55
97
111
125
I
m/z


1196. 2-甲基-3,5-二羟基-4-吡喃酮
(2-methyl-3,5-dihydroxypyran-4-one)
$C_6H_6O_4$=142
O
$CH_3$
HO
OH
O
I
m/z
142
43
68
55
87
96
113


1197. 2-羟甲基-5-羟基-4-吡喃酮
(2-hydroxymethyl-5-hydroxypyran-4-one)
$C_6H_6O_4$=142
O
$CH_2OH$
HO
O
I
m/z
142
69
29
39
57
113
85
97


1198. 2,6-二乙基-3,5-二甲基-4-吡喃酮
(2,6-diethyl-3,5-dimethylpyran-4-one)
$C_{11}H_{16}O_2$=180
$C_2H_5$
O
$C_2H_5$
$CH_3$
$CH_3$
O
I
m/z
179
57
29
41
67
77
83
91
113
123
137
151
165


1199. 2,6-二甲基-3,5-二乙酰基-4-吡喃酮
(2,6-dimethyl-3,5-diacetylpyran-4-one)
$C_{11}H_{12}O_4$=208
$CH_3$
O
$CH_3$
$CH_3CO$
$COCH_3$
O
I
m/z
43
85
67
95
109
125
151
165
193
208

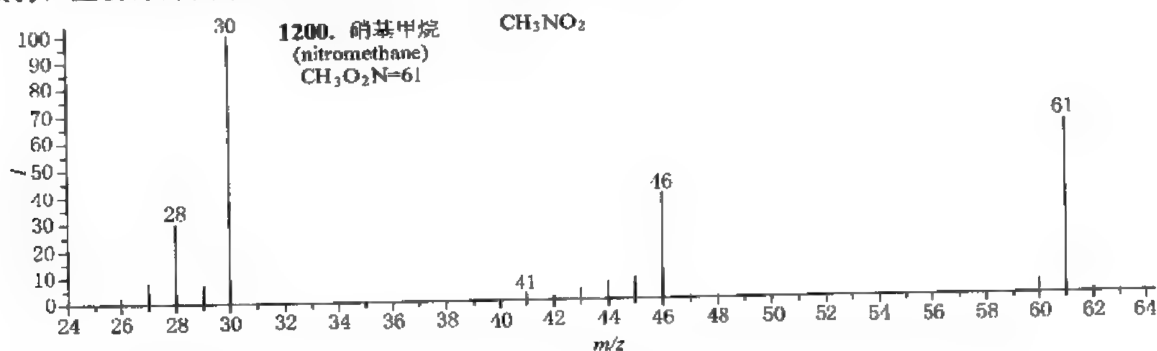
# 第十章　硝基化合物、亚硝胺类和胺类

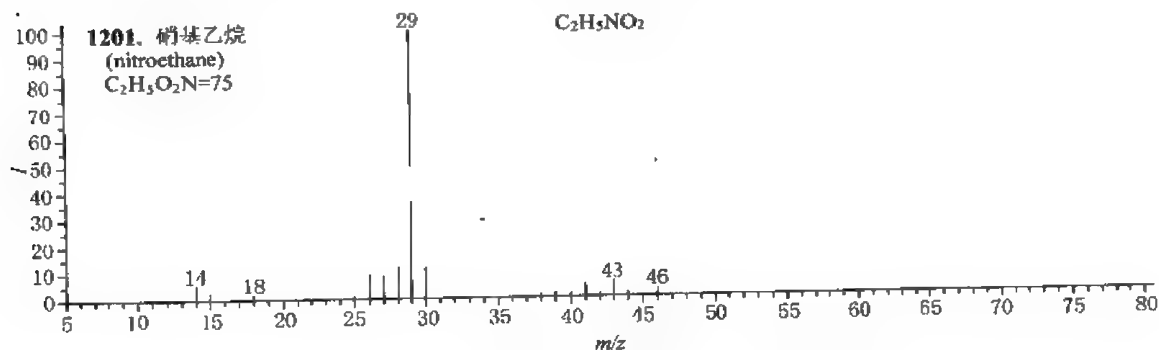
## 第一节　硝基化合物

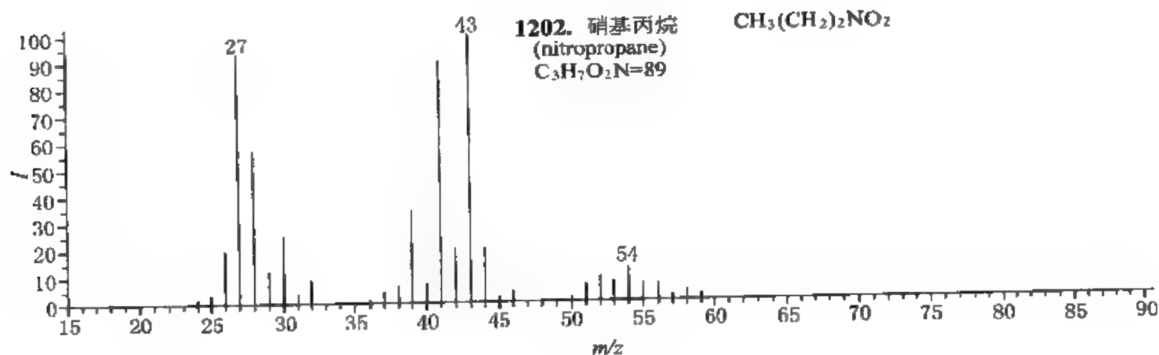
### 一、硝基烷类

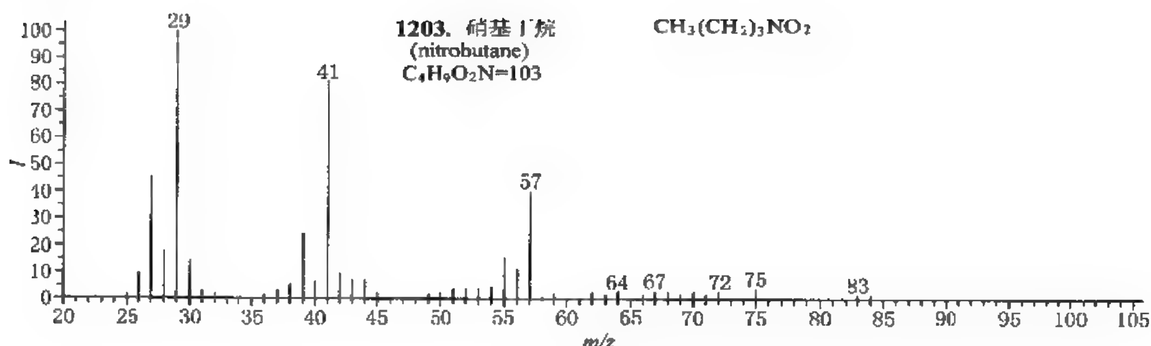
(1) 硝基甲烷 (1200) 的分子离子 ($m/z$ 61) 较强，另有硝基和一氧化氮离子 ($m/z$ 46 和$m/z$ 30)。

(2) 硝基乙烷 (1201) 以上的化合物分子离子都不出现，离子 $m/z$ 46 和 $m/z$ 30 也逐渐减弱，主要碎片离子是烷基离子 ($M-NO_2$)。






## 二、硝基苯类

(1) 硝基苯 (1204)、间甲基硝基苯 (1206) 和对甲基硝基苯 (1207) 的主要裂解途径是 M－NO－CO 和 M－$NO_2$－$C_2H_2$。凡有邻甲基取代的硝基苯类 (1205, 1209), 都有 M－OH－CO 的裂解途径。对异丙基硝基苯(1208)的主要裂解途径是 M－$CH_3$－NO－CO 和 M－$CH_3$－$NO_2$。

(2) 硝基苯甲醚类 (1210～1212) 的主要裂解途径是 M－NO－$OCH_3$－CO 和 M－$NO_2$－$CH_2O$。

(3) 氟代硝基苯类 (1213～1215) 的两条裂解途径是 M－NO－CO 和 M－$NO_2$－HF。

(4) 硝基苄醇类中的邻位取代物 (1216), 有两条裂解途径, 即 M－$H_2O$－NO－$C_2H_2$ 和 M－$H_2O$－NO－CO; 间位和对位取代者 (1217, 1218) 有三条裂解途径, 即 M－OH, M－$NO_2$－$H_2O$ 和 M－$NO_2$－$CH_2O$。

(5) 硝基苯甲醛类中的邻位取代者(1219)有两条裂解途径,即 M－OH－NO－CO－$C_2H_2$ 和 M－NO－CO－CO; 间位和对位取代者 (1220, 1221), 只有一条裂解途径, 即 M－$NO_2$－CO－$C_2H_2$。

(6) 硝基苯乙酮类 (1222～1224) 的主要裂解途径是 M－$CH_3$－$NO_2$－CO－$C_2H_2$, 也有 M－$CH_2CO$ 离子。

(7) 硝基苯甲酸类中的邻位取代者(1225)有两条裂解途径,即 M－$CO_2$－NO－CO 和 M－$NO_2$－$CO_2$－$C_2H_2$; 间位和对位取代者 (1226, 1227) 的裂解途径是 M－$NO_2$－CO－CO, 其中要进行羟基重排。

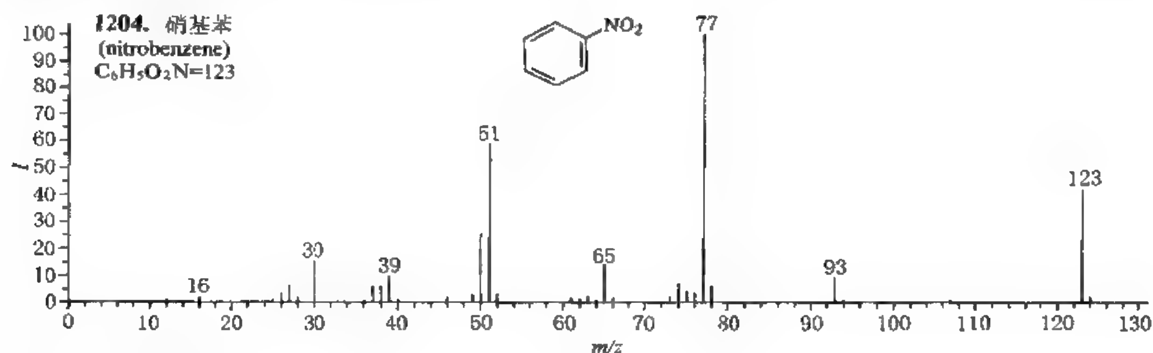
(8) 硝基苯甲酰胺类中的邻位取代者(1229), 主要裂解途径是 M－$H_2O$－NO－$NH_2$, 另有强峰 M－$NH_2$。间位和对位取代者 (1230, 1231) 的主要裂解途径是 M－$NH_2$－$NO_2$－CO－$C_2H_2$, 对位取代者还有一条裂解途径是 M－$H_2O$－$NO_2$, 但尚不能肯定。

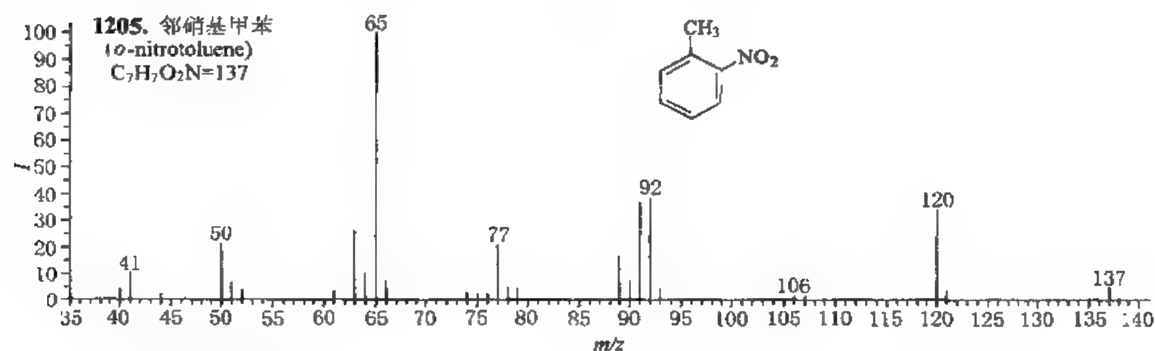
(9) 3个硝基苯胺异构体 (1232～1234) 的主要裂解途径都是 M－$NO_2$－CNH, 次要裂解是 M－NO－CO。

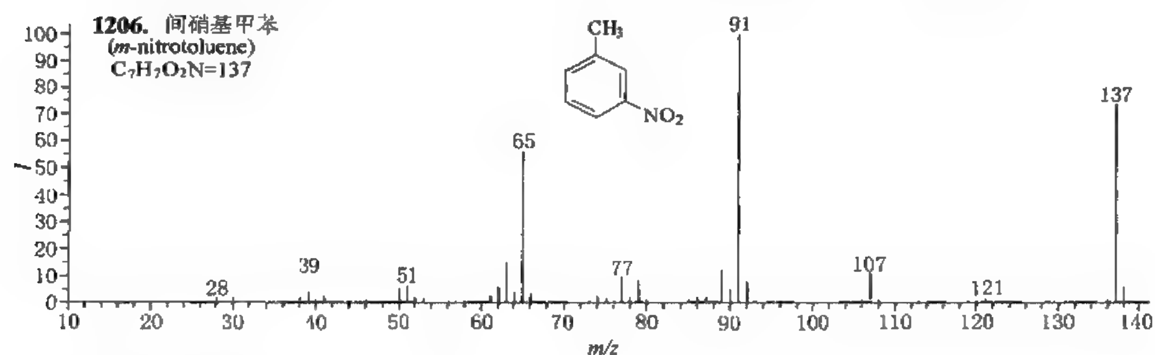
(10) 硝基苯肼类中的邻位取代者(1239), 主要离子是苯基离子及其再失乙炔的离子; 间位和对位取代者 (1240, 1241) 的主要离子是 M－$NH_3$, M－$NH_3$－$NO_2$ 和 M－$NO_2$。

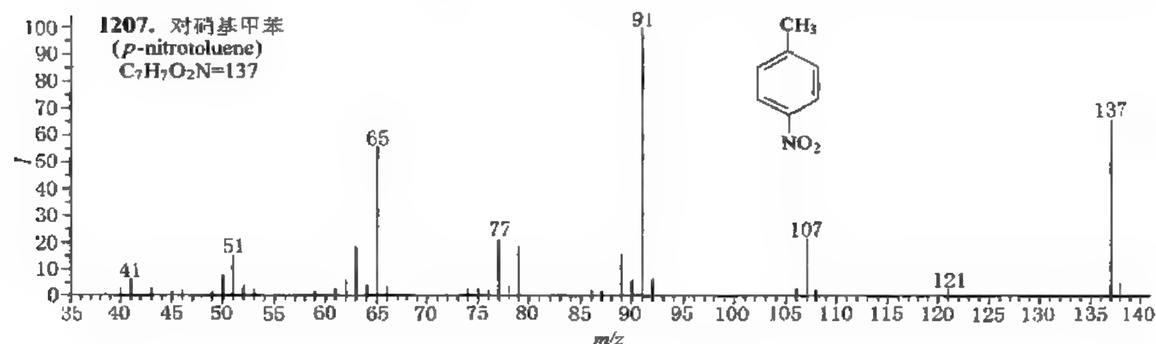
(11) 邻二硝基苯 (1242) 的主要裂解是 M－NO－$H_2O$, 间和对二硝基苯有 (1243, 1244)两条裂解途径,即 M－$NO_2$－$NO_2$－$C_2H_2$ 和 M－$NO_2$－NO－CO。二硝基甲苯类(1245～1250) 中的甲基和硝基相邻时 (1245～1249), 都有强峰 M－OH, 不相邻时 (1250), 特征裂解不明显。二硝基苯甲酸中的硝基和羧基相邻时 (1251, 1254, 1255) 易失二氧化碳, 不相

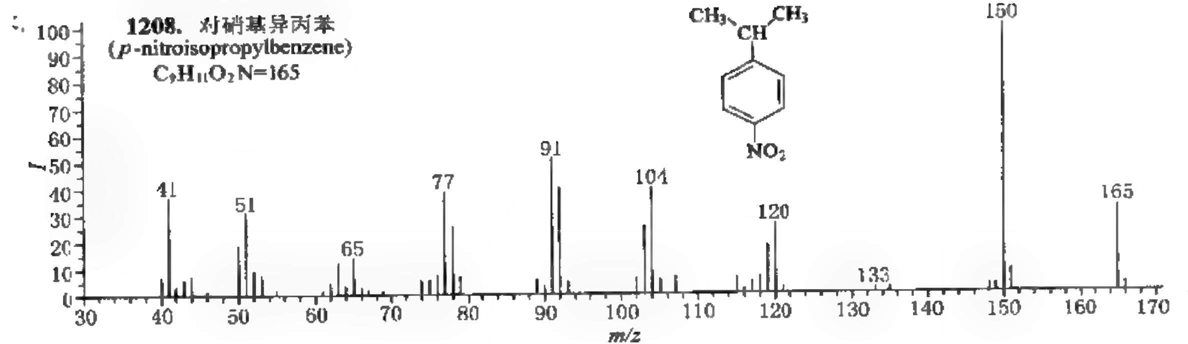
邻时（1252，1253）特征裂解不明显。二硝基苯胺（1256）的主要裂解是失 $NO_2$ 或失 NO，最后是失去 CNH。二硝基萘类（1257～1262）有两条裂解途径，即 $M-NO-NO_2-CO$ 和 $M-NO_2-NO_2$。三硝基甲苯类（1263，1264）中的甲基与硝基相邻时，有明显的 M－OH 离子。三硝基苯甲醛（1265）的主要裂解途径是 M－H－NO－NO，三硝基苯胺（1266）的主要裂解途径是 $M-NH_2-NO_2-NO-NO_2$。

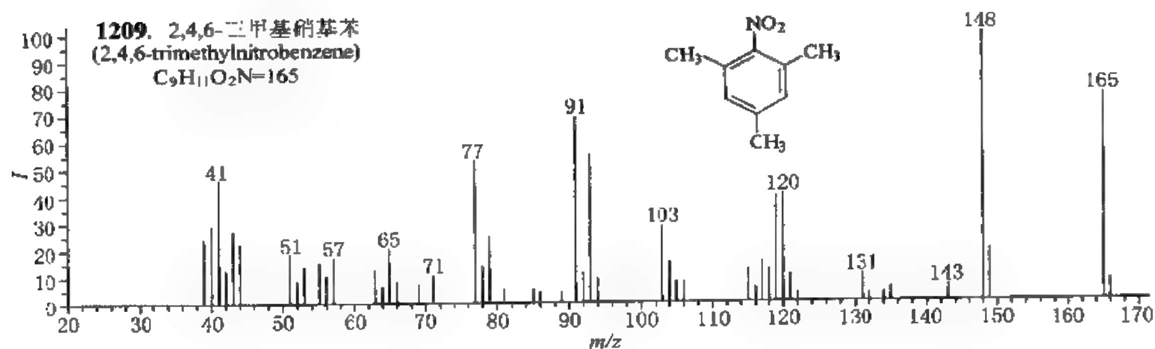


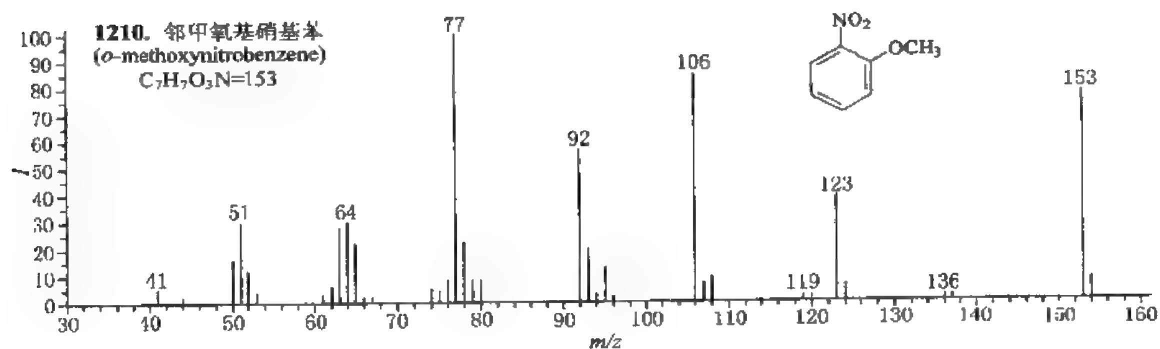



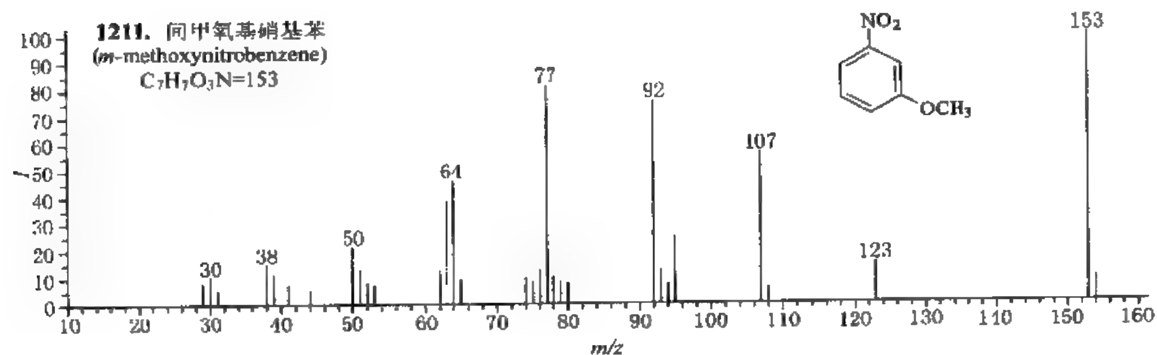



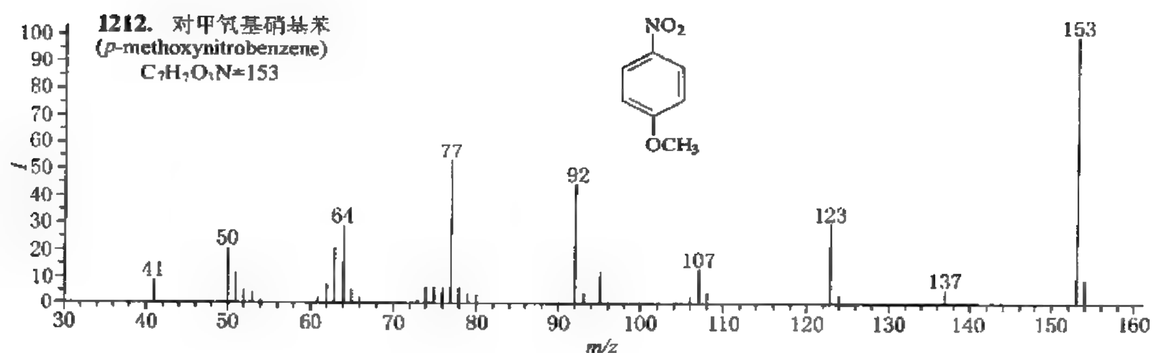



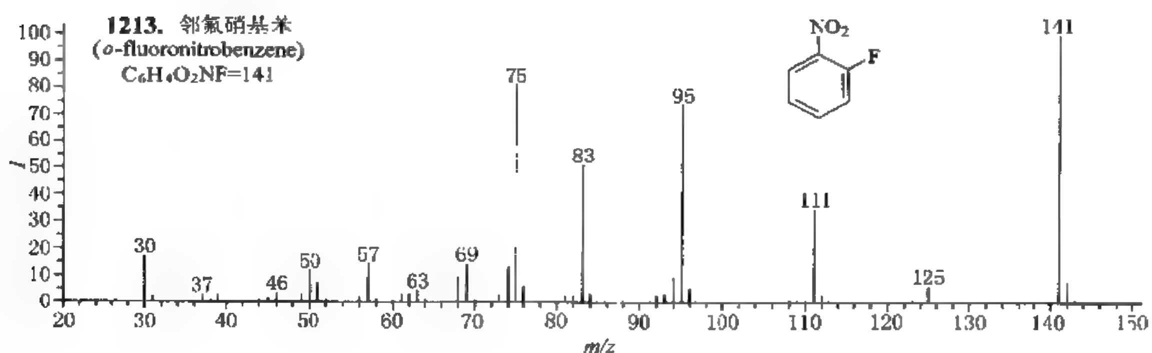

1208. 对硝基异丙苯
(p-nitroisopropylbenzene)
$C_9H_{11}O_2N$=165
CH3 CH CH3
NO2
41
51
65
77
91
104
120
133
150
165
I
m/z

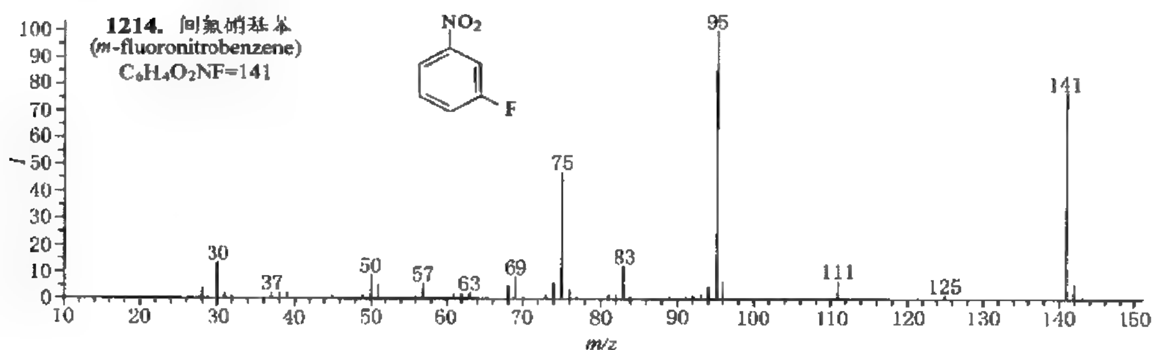

1209. 2,4,6-三甲基硝基苯
(2,4,6-trimethylnitrobenzene)
$C_9H_{11}O_2N$=165
NO2
CH3
CH3
CH3
41
51
57
65
71
77
91
103
120
131
143
148
165
I
m/z

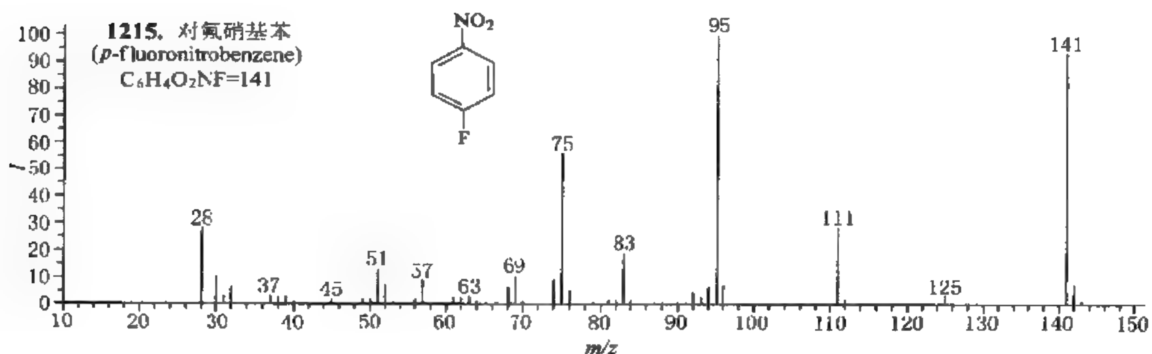

1210. 邻甲氧基硝基苯
(o-methoxynitrobenzene)
$C_7H_7O_3N$=153
NO2
OCH3
41
51
64
77
92
106
119
123
136
153
I
m/z

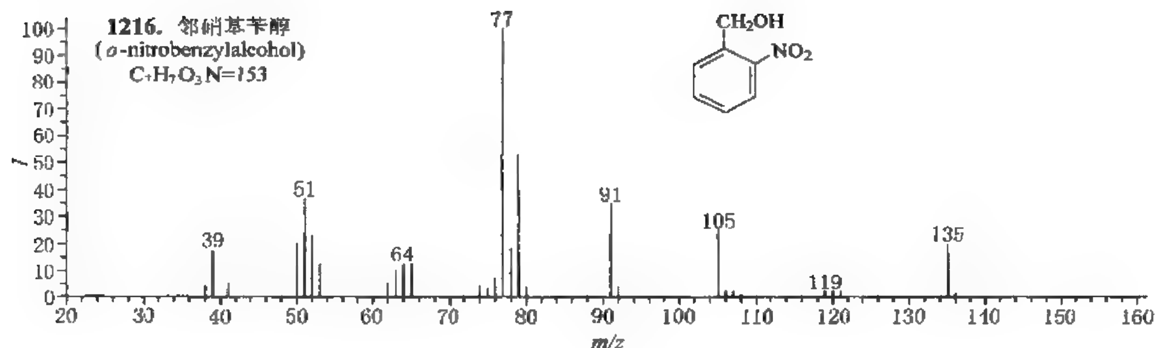

1211. 间甲氧基硝基苯
(m-methoxynitrobenzene)
$C_7H_7O_3N$=153
NO2
OCH3
30
38
50
64
77
92
107
123
153
I
m/z

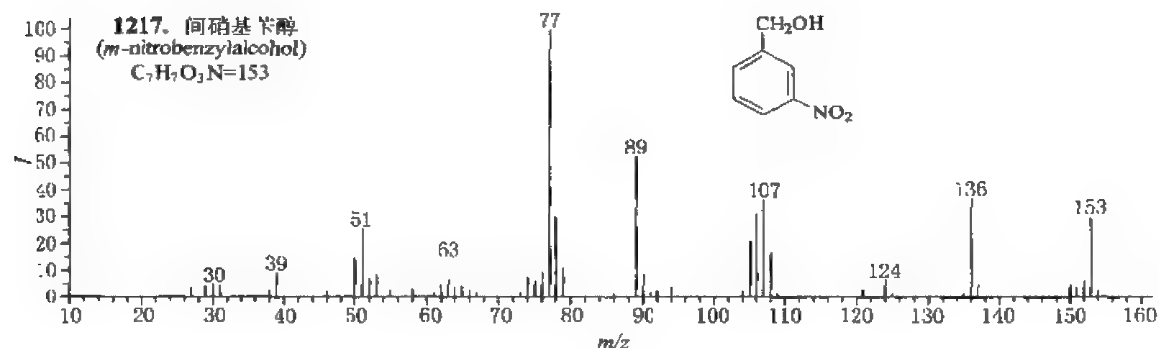

1212. 对甲氧基硝基苯
(p-methoxynitrobenzene)
C7H7O3N=153
NO2
OCH3
153
77
92
64
50
41
123
107
137
m/z
I

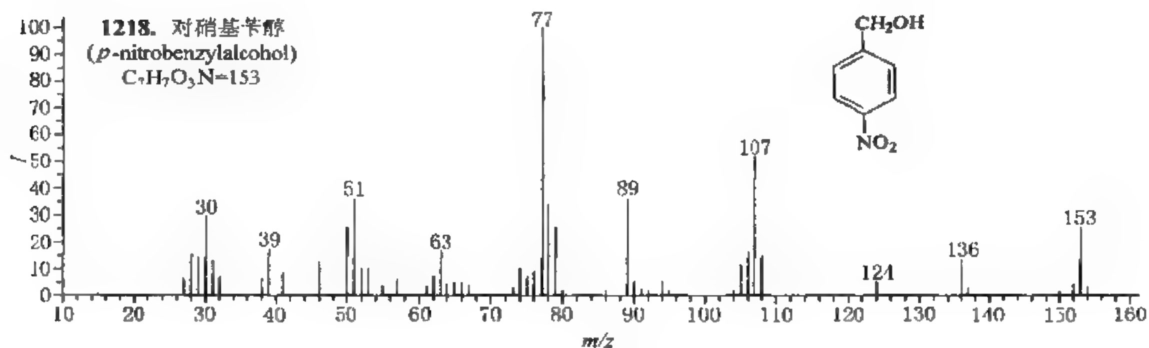

1213. 邻氟硝基苯
(o-fluoronitrobenzene)
C6H4O2NF=141
NO2
F
141
75
95
83
111
30
37
46
50
57
63
69
125
m/z
I

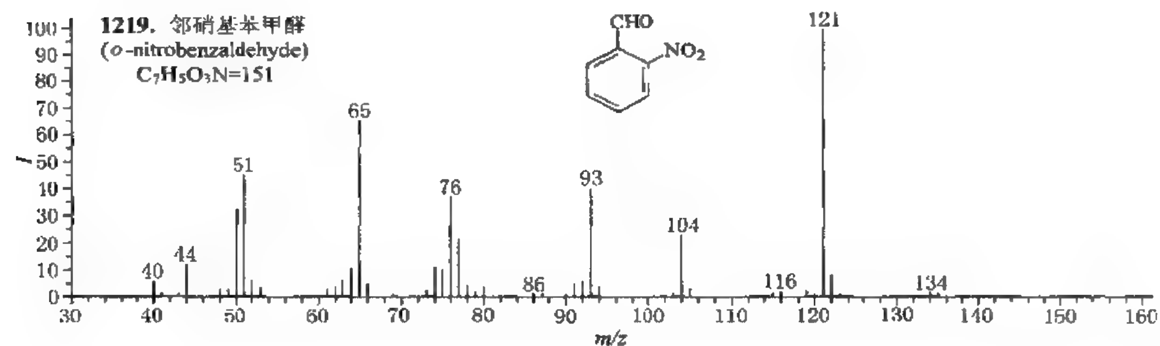

1214. 间氟硝基苯
(m-fluoronitrobenzene)
C6H4O2NF=141
NO2
F
95
141
75
30
37
50
57
63
69
83
111
125
m/z
I

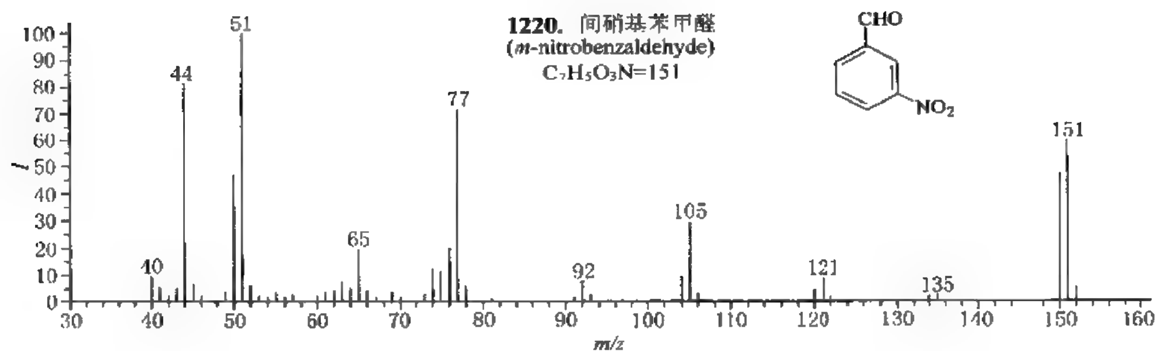

1215. 对氟硝基苯
(p-fluoronitrobenzene)
C6H4O2NF=141
NO2
F
95
141
75
28
37
45
51
57
63
69
83
111
125
m/z
I

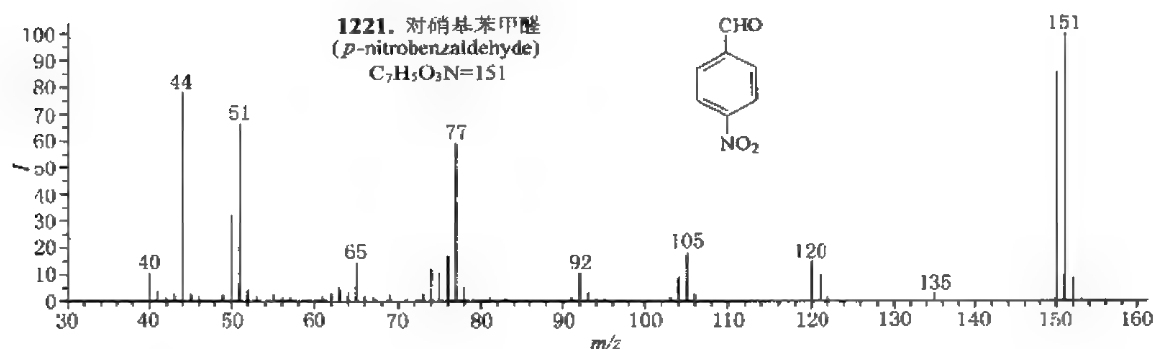

1216. 邻硝基苄醇
(o-nitrobenzylalcohol)
C7H7O3N=153
CH2OH
NO2
77
51
39
64
91
105
119
135
I
m/z

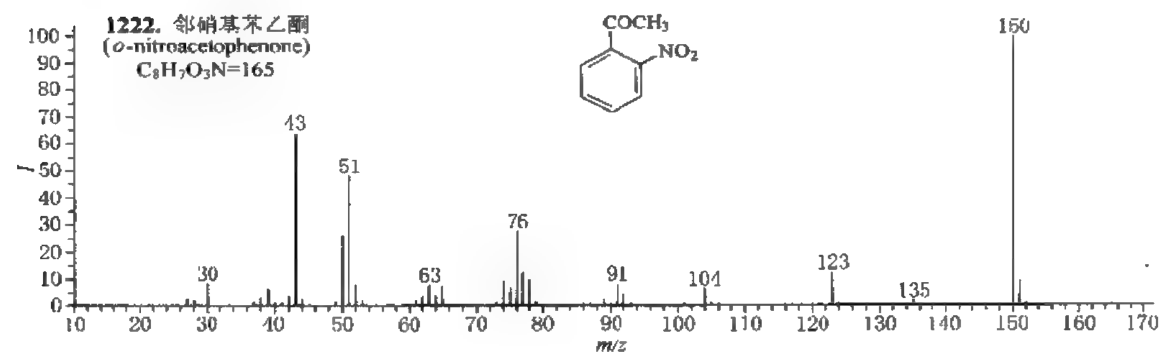

1217. 间硝基苄醇
(m-nitrobenzylalcohol)
C7H7O3N=153
CH2OH
NO2
77
89
107
136
153
51
63
39
30
124
I
m/z

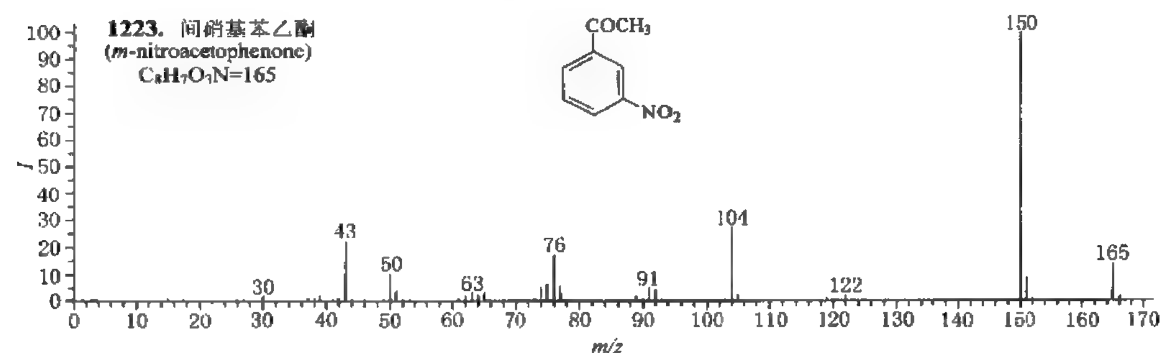

1218. 对硝基苄醇
(p-nitrobenzylalcohol)
C7H7O3N=153
CH2OH
NO2
77
107
89
51
30
39
63
153
136
124
I
m/z

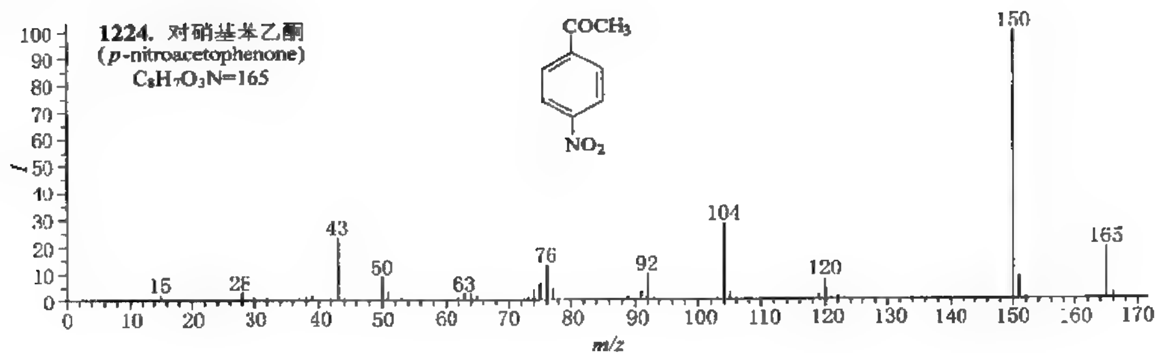

1219. 邻硝基苯甲醛
(o-nitrobenzaldehyde)
C7H5O3N=151
CHO
NO2
121
65
51
76
93
104
44
40
86
116
134
I
m/z


1220. 间硝基苯甲醛
(m-nitrobenzaldehyde)
C7H5O3N=151
CHO
NO2
51
44
77
151
105
65
40
92
121
135
I
m/z

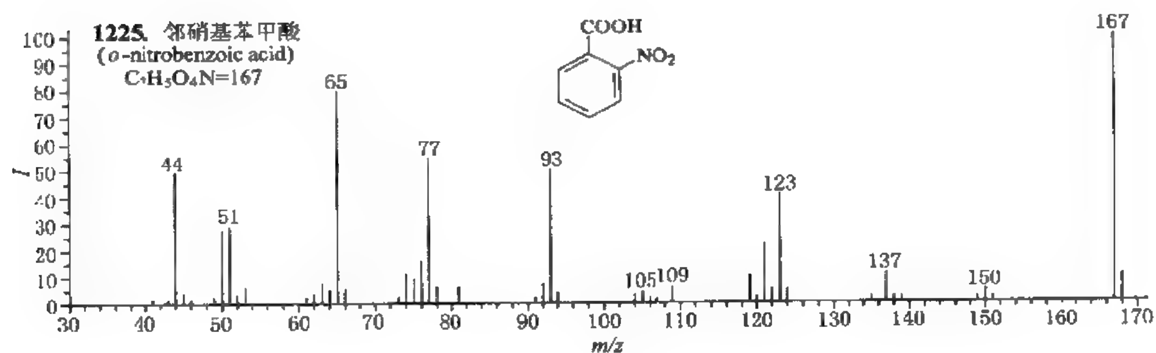

1221. 对硝基苯甲醛
(p-nitrobenzaldehyde)
C7H5O3N=151
CHO
NO2
151
44
51
77
65
40
92
105
120
135
I
m/z


1222. 邻硝基苯乙酮
(o-nitroacetophenone)
C8H7O3N=165
COCH3
NO2
150
43
51
76
30
63
91
104
123
135
I
m/z

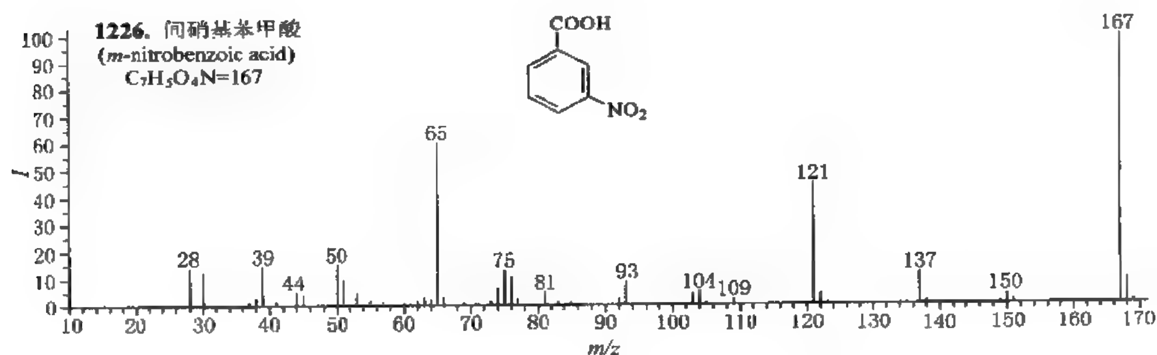

1223. 间硝基苯乙酮
(m-nitroacetophenone)
C8H7O3N=165
COCH3
NO2
150
43
50
76
104
165
30
63
91
122
I
m/z



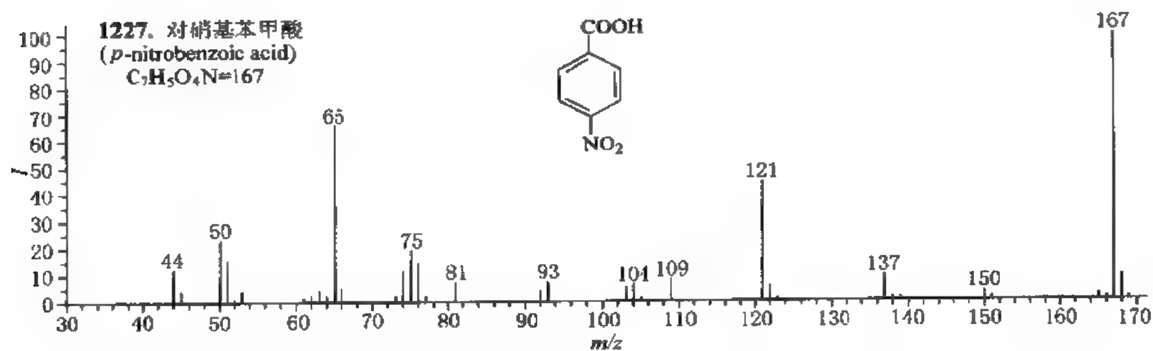
1224. 对硝基苯乙酮
(p-nitroacetophenone)
C8H7O3N=165
COCH3
NO2

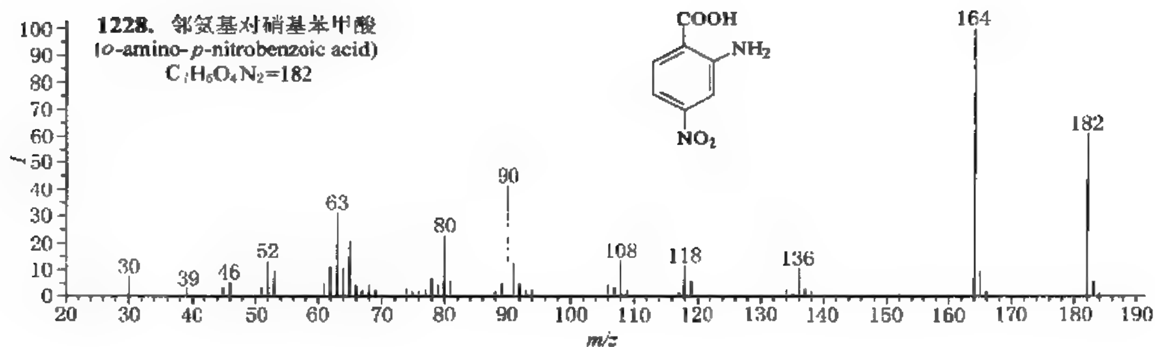
1225. 邻硝基苯甲酸
(o-nitrobenzoic acid)
C7H5O4N=167
COOH
NO2

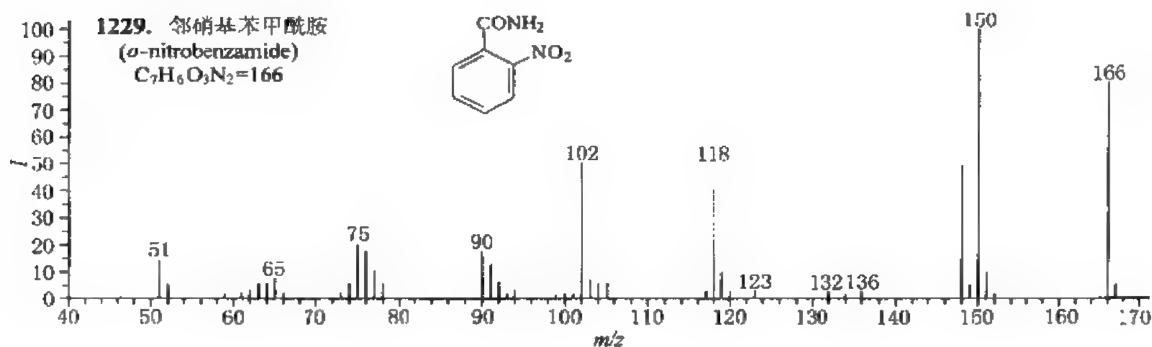



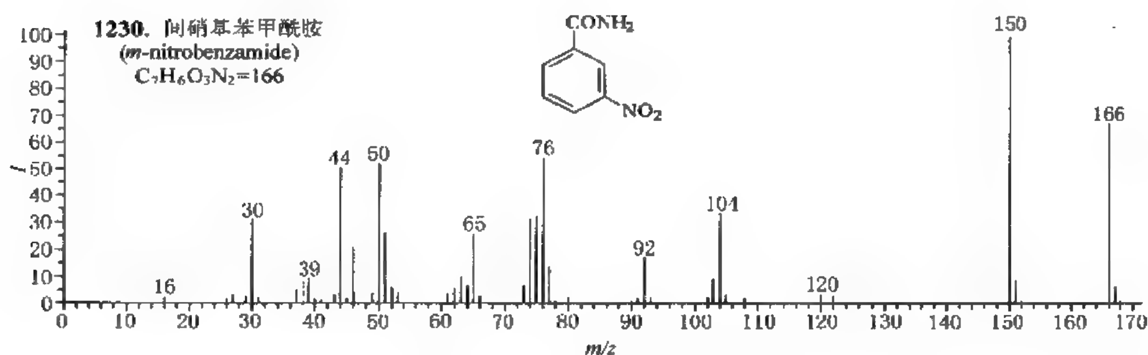
1226. 间硝基苯甲酸
(m-nitrobenzoic acid)
C7H5O4N=167
COOH
NO2

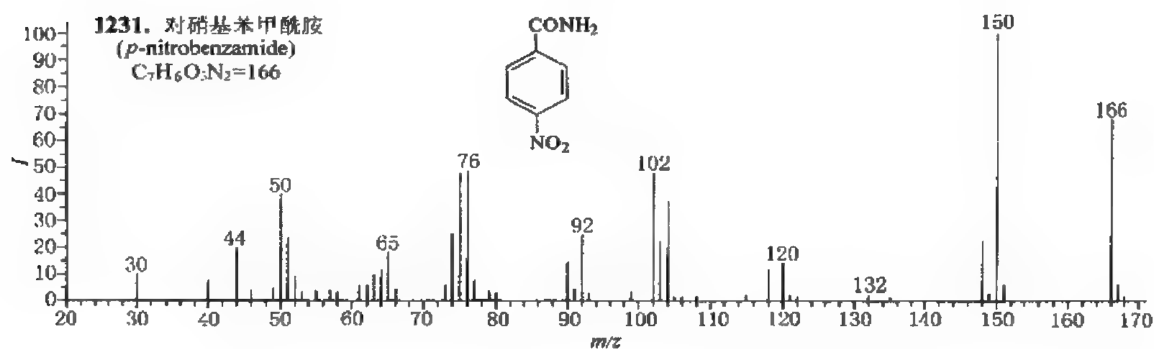



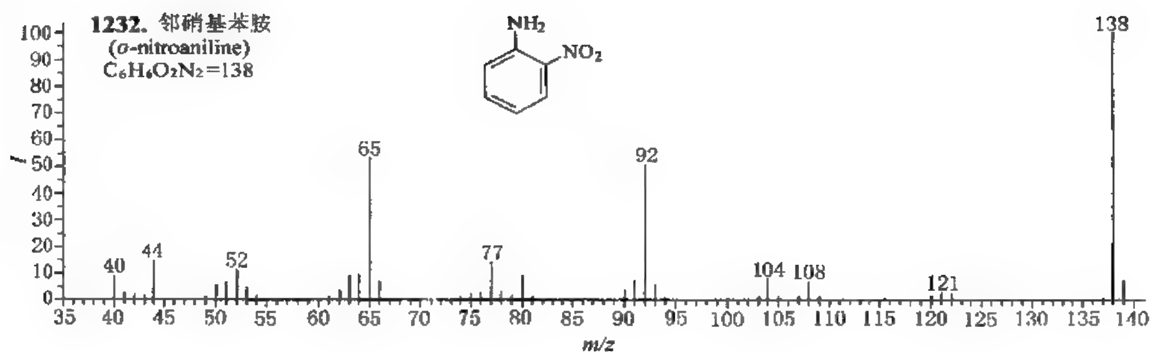
1227. 对硝基苯甲酸
(p-nitrobenzoic acid)
C7H5O4N=167
COOH
NO2

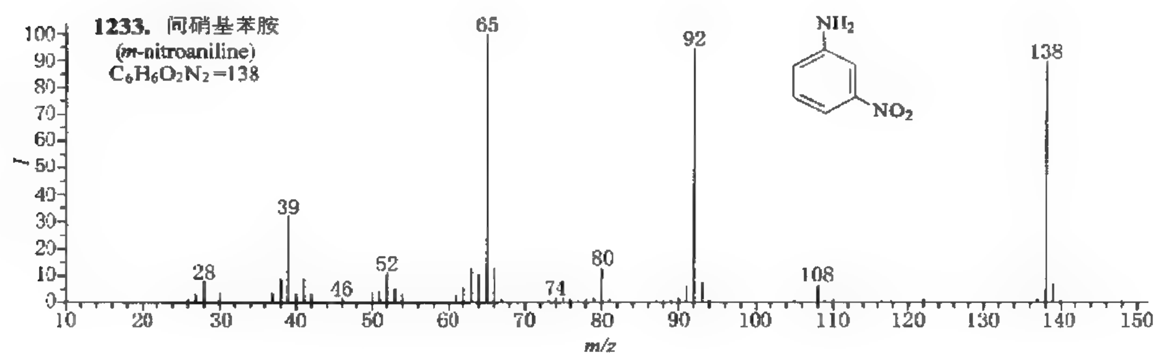

1228. 邻氨基对硝基苯甲酸
(o-amino-p-nitrobenzoic acid)
$C_7H_6O_4N_2$=182
COOH
$NH_2$
$NO_2$
164
182
90
63
80
52
30
39
46
108
118
136
I
m/z

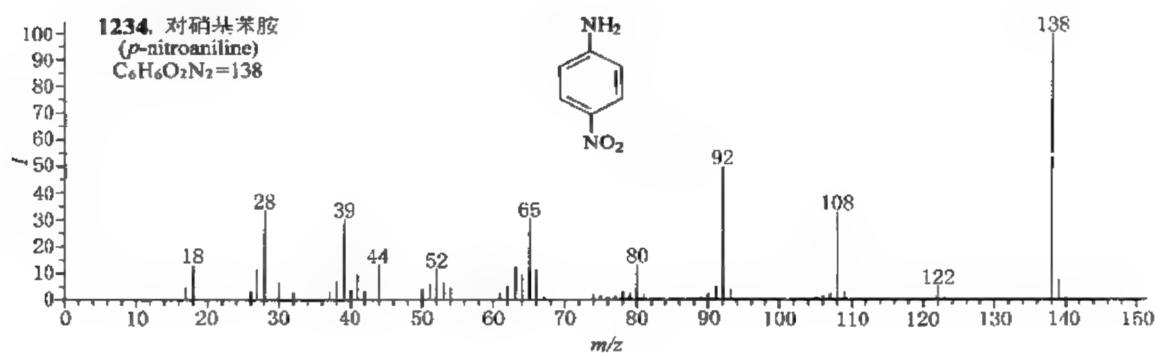

1229. 邻硝基苯甲酰胺
(o-nitrobenzamide)
$C_7H_6O_3N_2$=166
$CONH_2$
$NO_2$
150
166
102
118
75
90
51
65
123
132
136
I
m/z

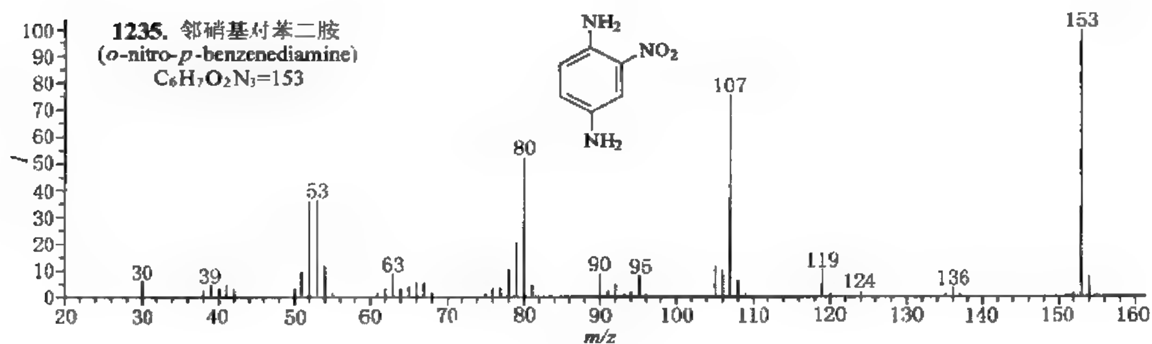

1230. 间硝基苯甲酰胺
(m-nitrobenzamide)
$C_7H_6O_3N_2$=166
$CONH_2$
$NO_2$
150
166
76
44
50
104
30
65
92
39
16
120
I
m/z

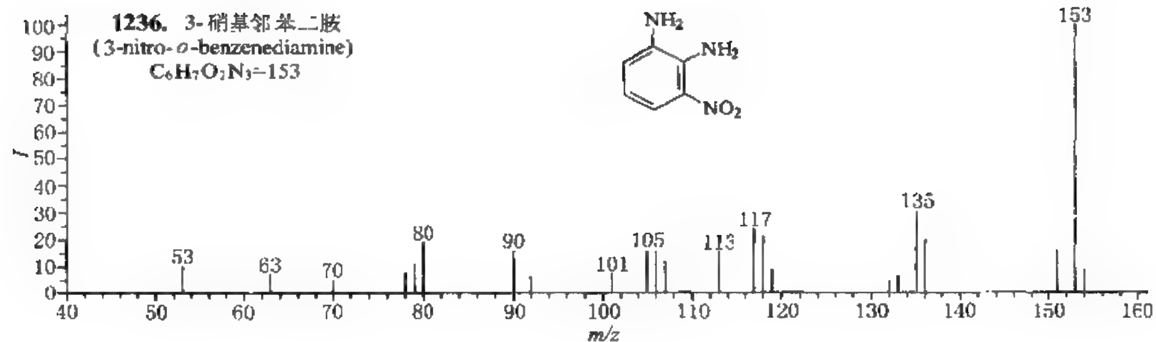

1231. 对硝基苯甲酰胺
(p-nitrobenzamide)
$C_7H_6O_3N_2$=166
$CONH_2$
$NO_2$
150
166
76
102
50
92
44
65
30
120
132
I
m/z

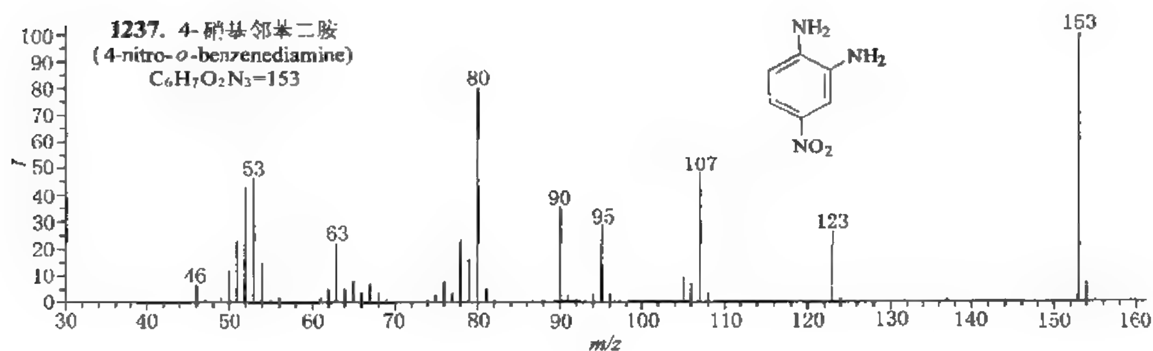

1232. 邻硝基苯胺
(o-nitroaniline)
C6H6O2N2=138
NH2
NO2
138
65
92
40
44
52
77
104
108
121
I
m/z

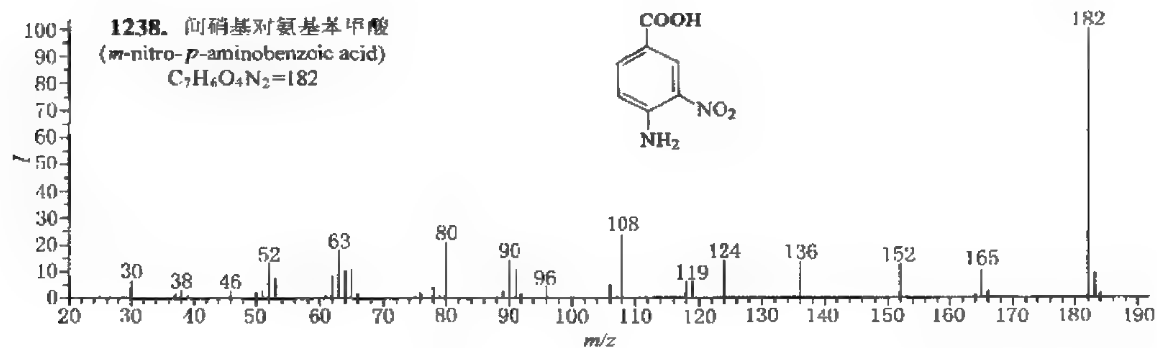

1233. 间硝基苯胺
(m-nitroaniline)
C6H6O2N2=138
NH2
NO2
65
92
138
39
28
46
52
74
80
108
I
m/z

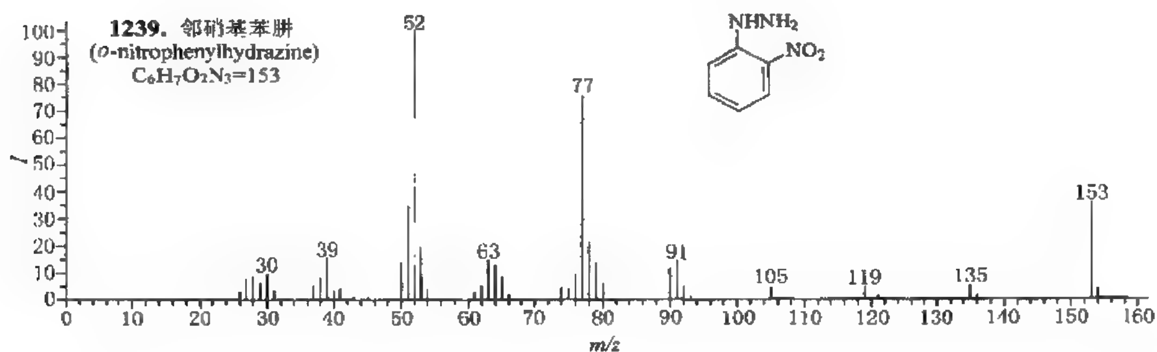

1234. 对硝基苯胺
(p-nitroaniline)
C6H6O2N2=138
NH2
NO2
138
92
108
28
39
65
18
44
52
80
122
I
m/z

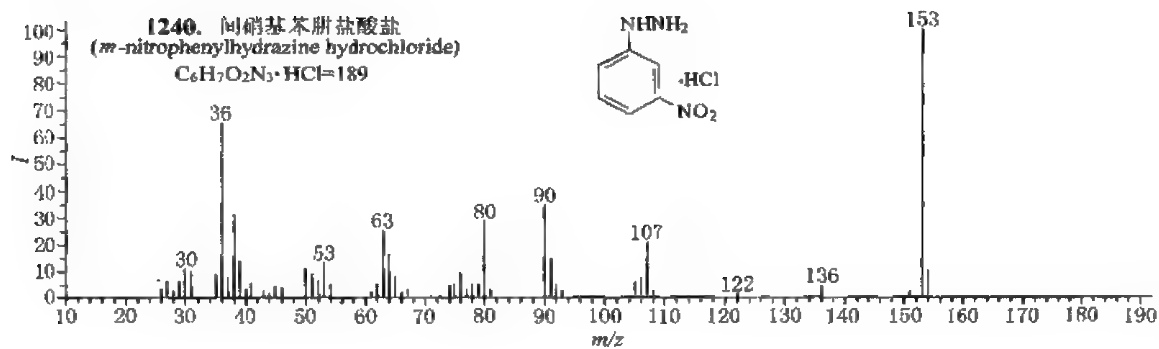

1235. 邻硝基对苯二胺
(o-nitro-p-benzenediamine)
C6H7O2N3=153
NH2
NO2
NH2
153
107
80
53
30
39
63
90
95
119
124
136
I
m/z

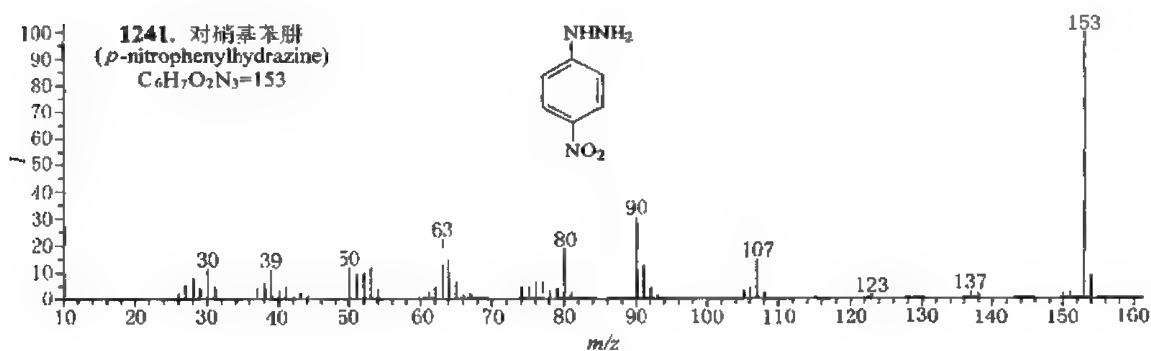

1236. 3-硝基邻苯二胺
(3-nitro-o-benzenediamine)
$C_6H_7O_2N_3$=153
$NH_2$
$NH_2$
$NO_2$
I
m/z
153
135
117
113
105
101
90
80
70
63
53

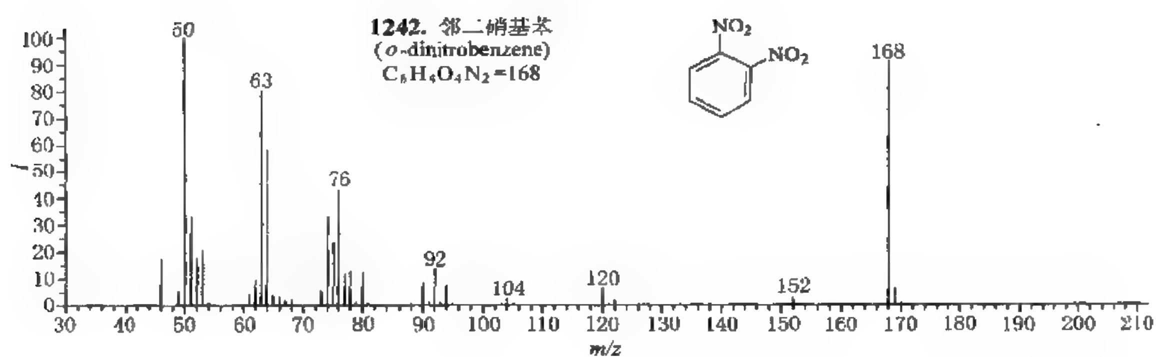

1237. 4-硝基邻苯二胺
(4-nitro-o-benzenediamine)
$C_6H_7O_2N_3$=153
$NH_2$
$NH_2$
$NO_2$
I
m/z
153
123
107
95
90
80
63
53
46

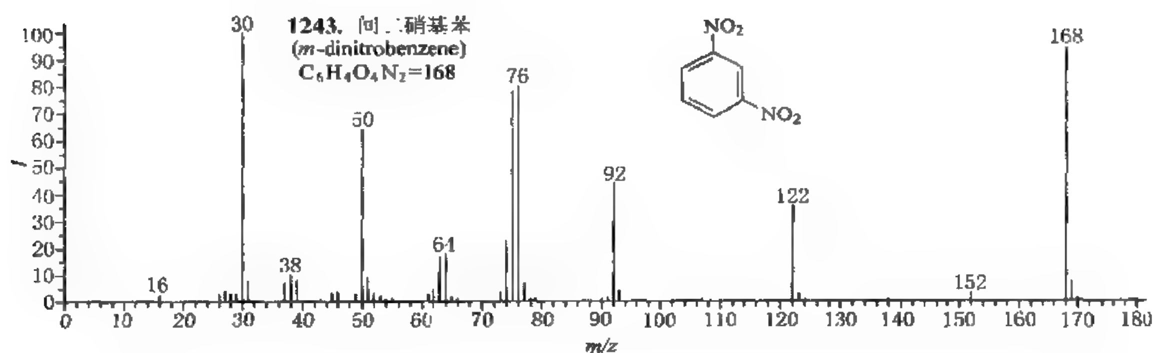

1238. 间硝基对氨基苯甲酸
(m-nitro-p-aminobenzoic acid)
$C_7H_6O_4N_2$=182
COOH
$NO_2$
$NH_2$
I
m/z
182
165
152
136
124
119
108
96
90
80
63
52
46
38
30

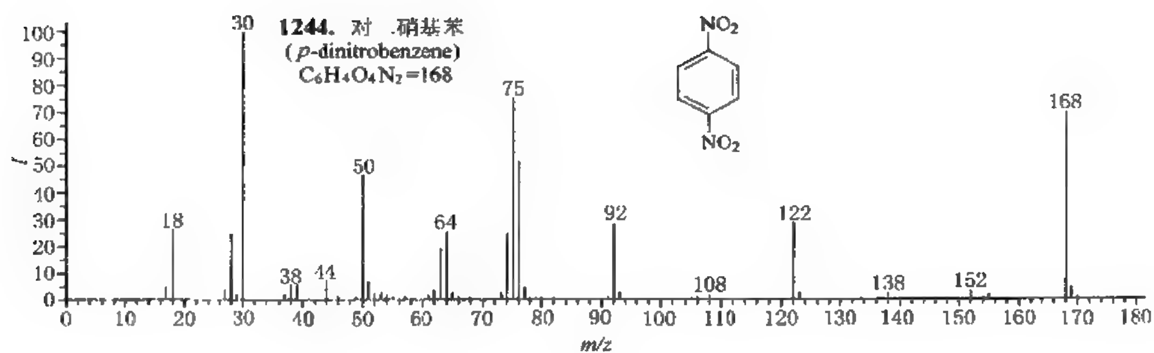

1239. 邻硝基苯肼
(o-nitrophenylhydrazine)
$C_6H_7O_2N_3$=153
$NHNH_2$
$NO_2$
I
m/z
52
77
153
91
105
119
135
63
39
30

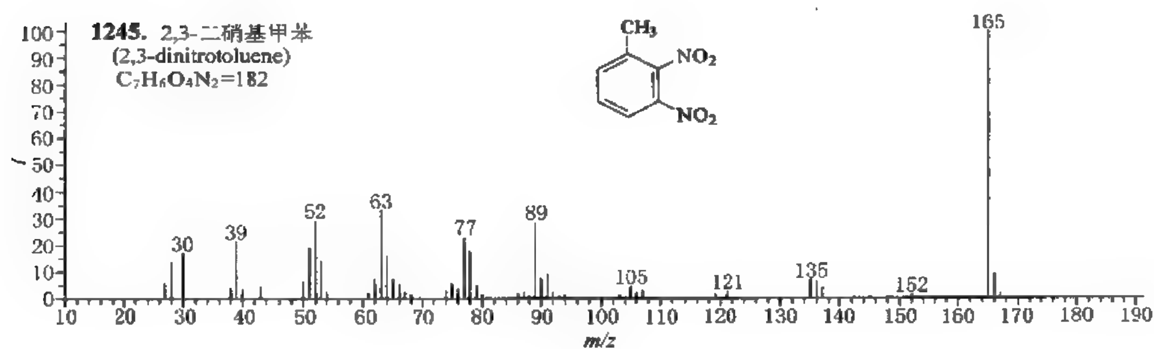

1240. 间硝基苯肼盐酸盐
(m-nitrophenylhydrazine hydrochloride)
C6H7O2N3·HCl=189
NHNH2
·HCl
NO2
153
36
30
53
63
80
90
107
122
136
I
m/z

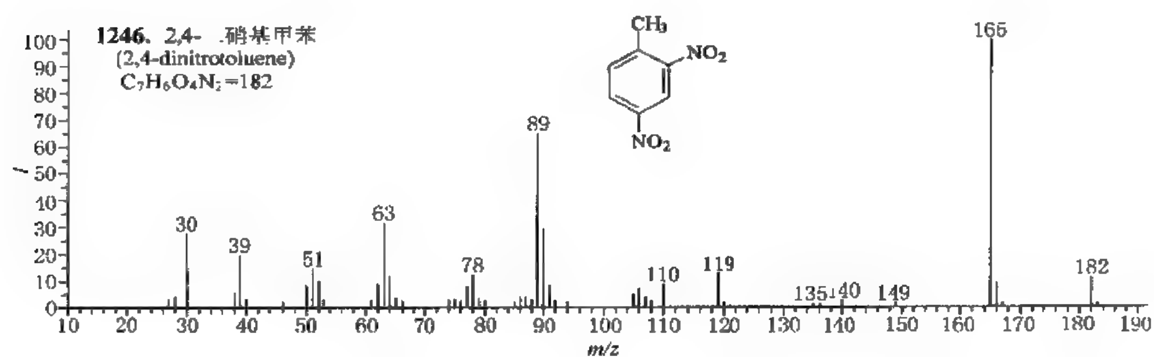

1241. 对硝基苯肼
(p-nitrophenylhydrazine)
C6H7O2N3=153
NHNH2
NO2
153
30
39
50
63
80
90
107
123
137
I
m/z

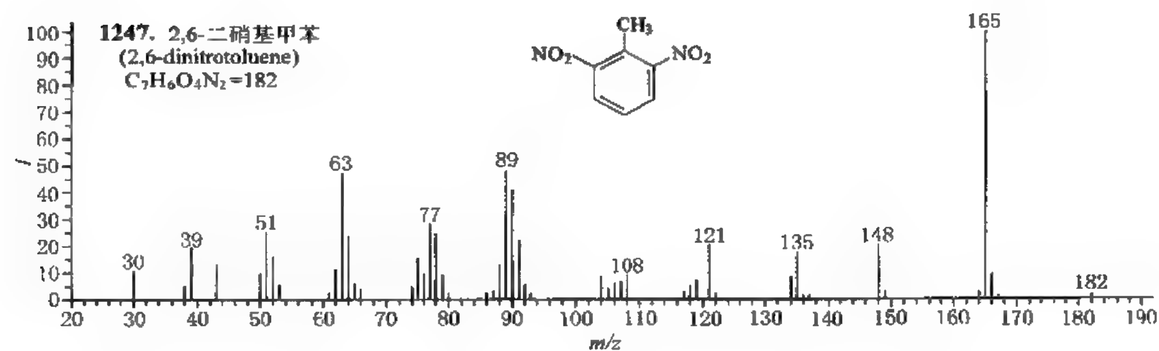

1242. 邻二硝基苯
(o-dinitrobenzene)
C6H4O4N2=168
NO2
NO2
50
63
76
92
104
120
152
168
I
m/z

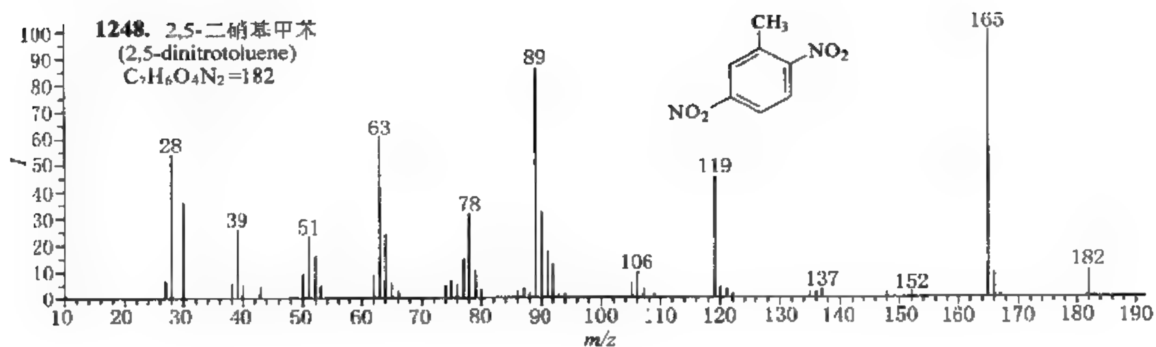

1243. 间二硝基苯
(m-dinitrobenzene)
C6H4O4N2=168
NO2
NO2
16
30
38
50
64
76
92
122
152
168
I
m/z


1244. 对 .硝基苯
(p-dinitrobenzene)
$C_6H_4O_4N_2$=168
NO2
NO2
30
18
38
44
50
64
75
92
108
122
138
152
168
I
m/z

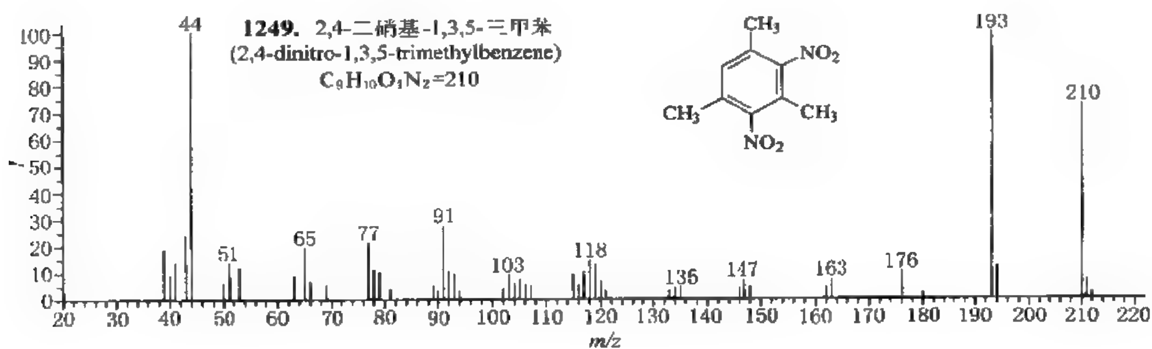

1245. 2,3-二硝基甲苯
(2,3-dinitrotoluene)
$C_7H_6O_4N_2$=182
CH3
NO2
NO2
165
30
39
52
63
77
89
105
121
135
152
I
m/z


1246. 2,4- .硝基甲苯
(2,4-dinitrotoluene)
$C_7H_6O_4N_2$=182
CH3
NO2
NO2
165
89
30
39
51
63
78
110
119
135
140
149
182
I
m/z

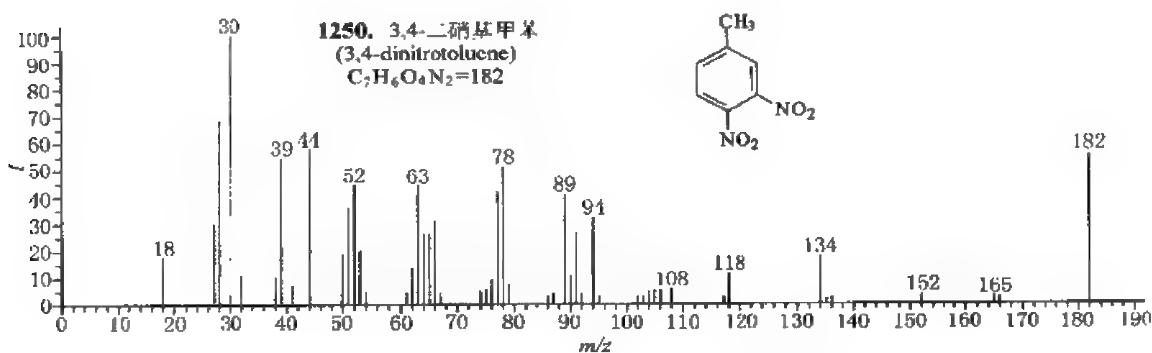

1247. 2,6-二硝基甲苯
(2,6-dinitrotoluene)
$C_7H_6O_4N_2$=182
CH3
NO2
NO2
165
30
39
51
63
77
89
108
121
135
148
182
I
m/z



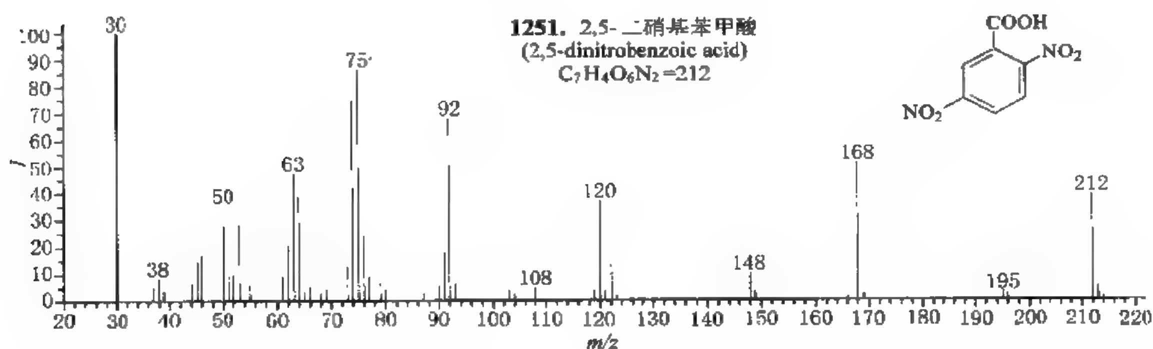
1248. 2,5-二硝基甲苯
(2,5-dinitrotoluene)
$C_7H_6O_4N_2$=182
$CH_3$
$NO_2$
$NO_2$
28
39
51
63
78
89
106
119
137
152
165
182
I
m/z

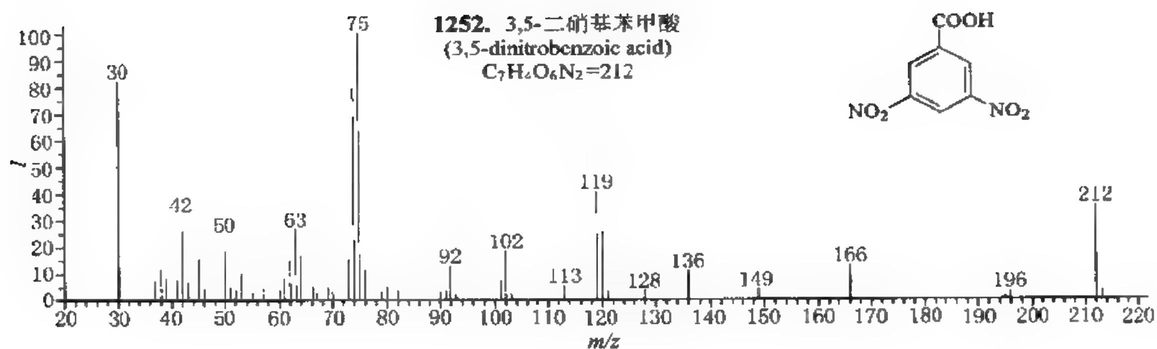
1249. 2,4-二硝基-1,3,5-三甲苯
(2,4-dinitro-1,3,5-trimethylbenzene)
$C_9H_{10}O_4N_2$=210
$CH_3$
$NO_2$
$CH_3$
$CH_3$
$NO_2$
44
51
65
77
91
103
118
136
147
163
176
193
210
I
m/z

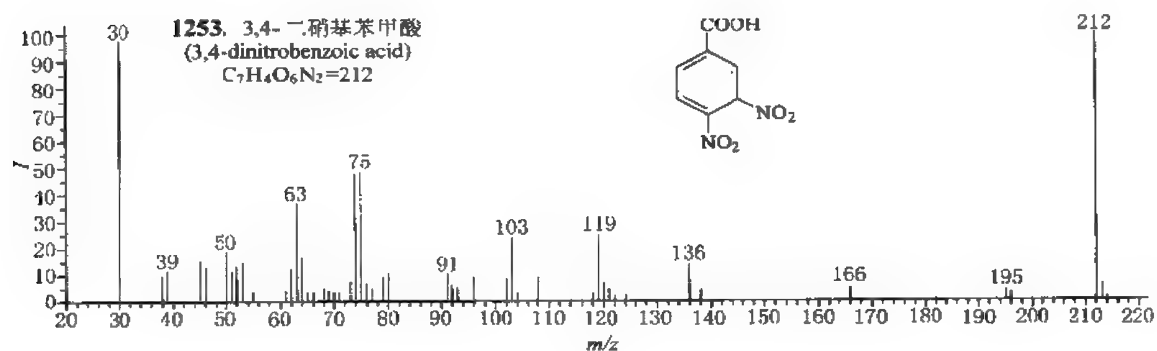



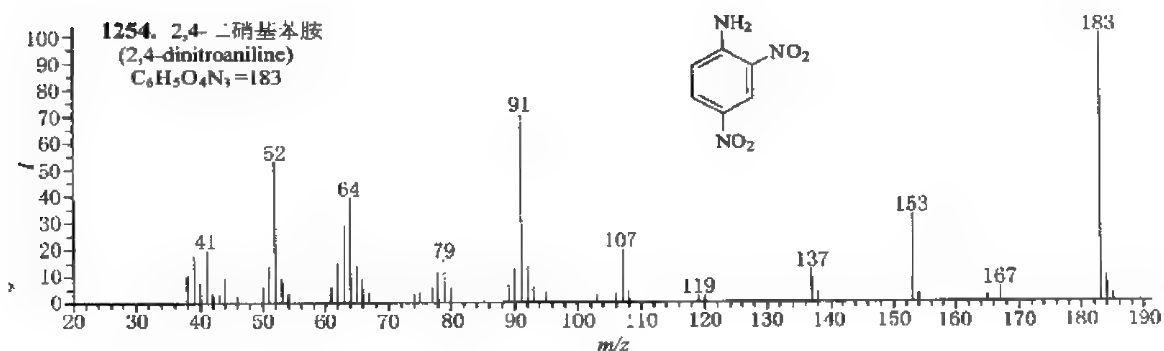
1250. 3,4-二硝基甲苯
(3,4-dinitrotoluene)
$C_7H_6O_4N_2$=182
$CH_3$
$NO_2$
$NO_2$
18
30
39
44
52
63
78
89
94
108
118
134
152
165
182
I
m/z

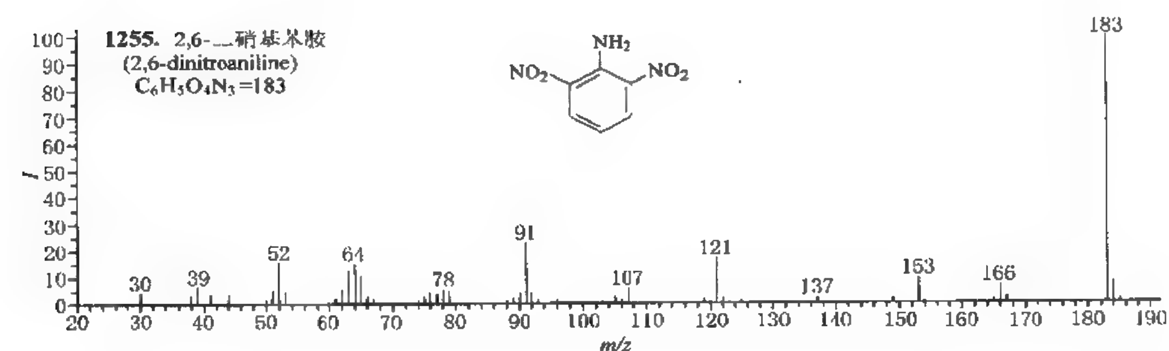



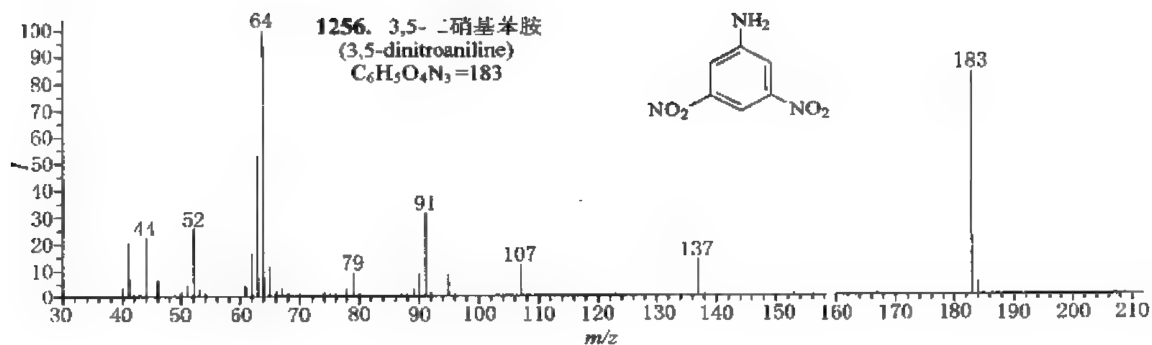
1251. 2,5-二硝基苯甲酸
(2,5-dinitrobenzoic acid)
$C_7H_4O_6N_2$=212
COOH
$NO_2$
$NO_2$
30
38
50
63
75
92
108
120
148
168
195
212
I
m/z

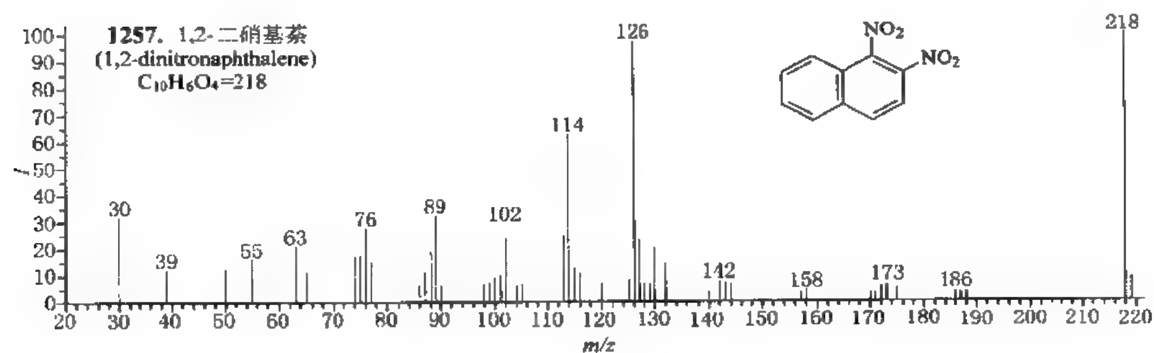

1252. 3,5-二硝基苯甲酸
(3,5-dinitrobenzoic acid)
C7H4O6N2=212
COOH
NO2
NO2
I
m/z

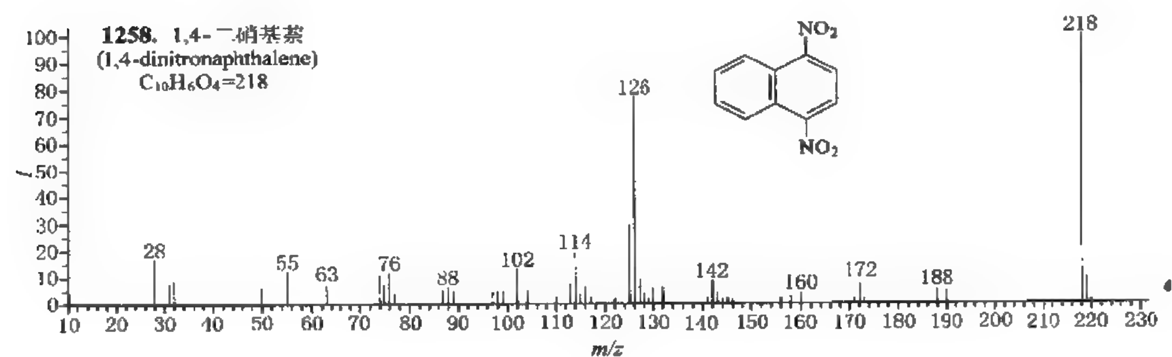

1253. 3,4-二硝基苯甲酸
(3,4-dinitrobenzoic acid)
C7H4O6N2=212
COOH
NO2
NO2
I
m/z

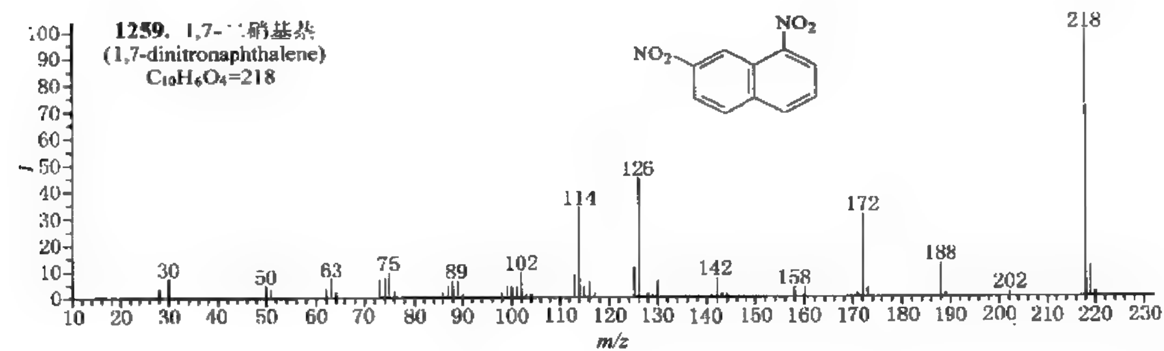

1254. 2,4-二硝基苯胺
(2,4-dinitroaniline)
C6H5O4N3=183
NH2
NO2
NO2
I
m/z

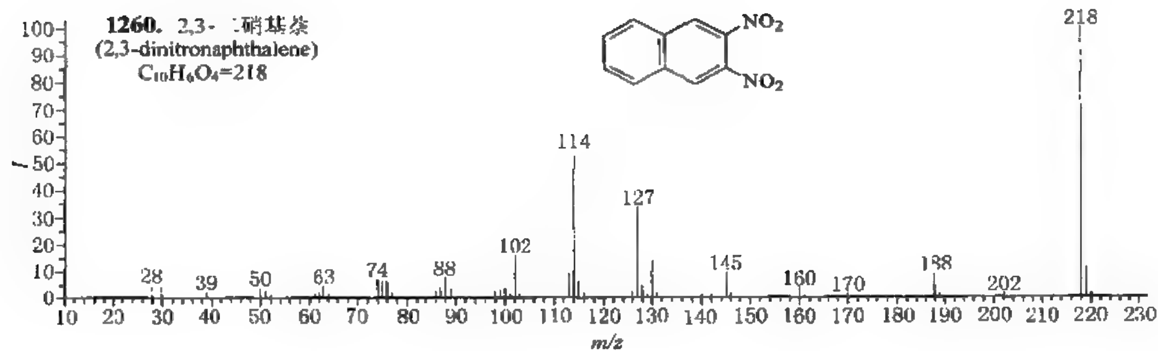

1255. 2,6-二硝基苯胺
(2,6-dinitroaniline)
C6H5O4N3=183
NH2
NO2
NO2
I
m/z

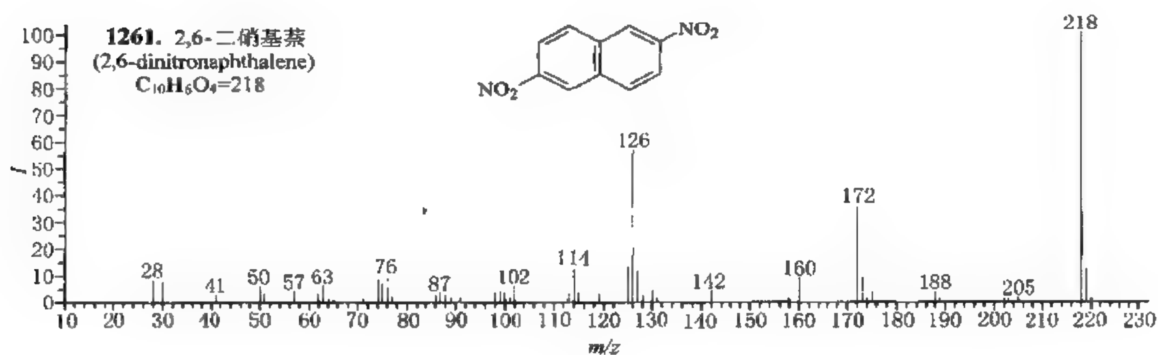

1256. 3,5-二硝基苯胺
(3,5-dinitroaniline)
C6H5O4N3=183
NH2
NO2
NO2
64
183
91
52
44
79
107
137
I
m/z

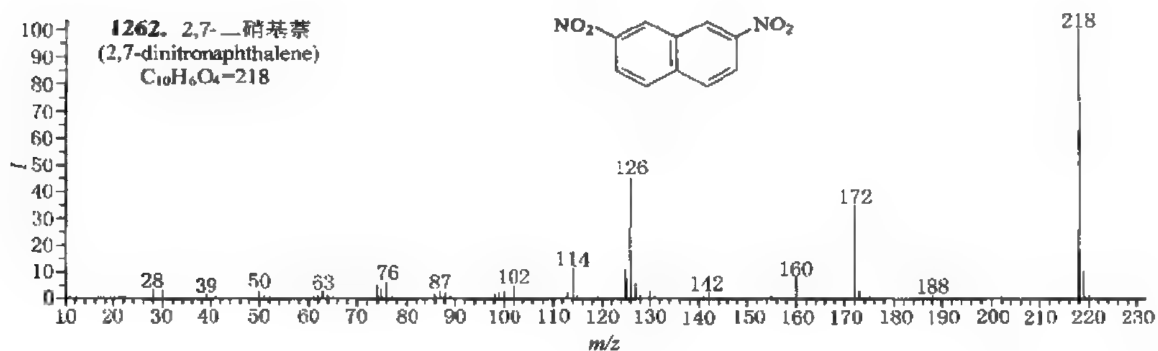

1257. 1,2-二硝基萘
(1,2-dinitronaphthalene)
C10H6O4=218
NO2
NO2
126
218
114
30
39
55
63
76
89
102
142
158
173
186
I
m/z

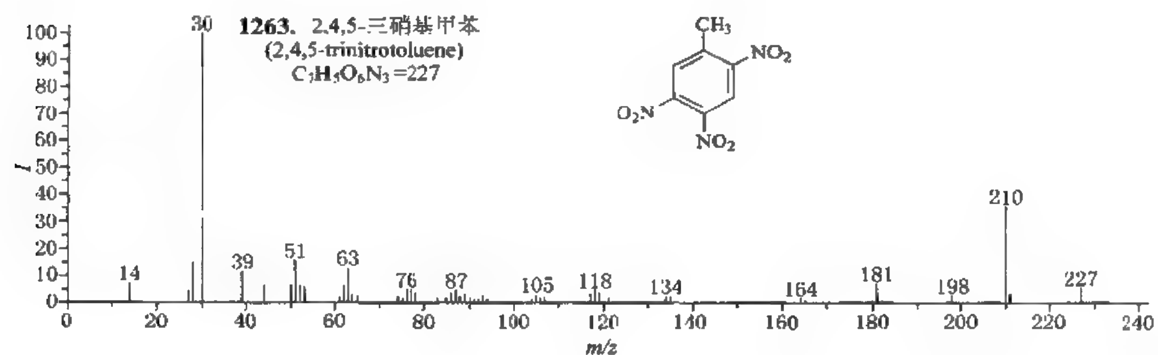

1258. 1,4-二硝基萘
(1,4-dinitronaphthalene)
C10H6O4=218
NO2
NO2
218
126
28
55
63
76
88
102
114
142
160
172
188
I
m/z

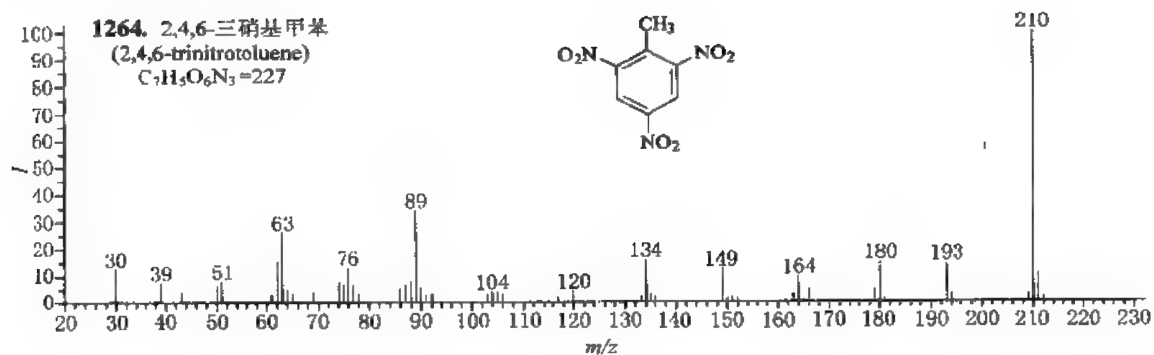

1259. 1,7-二硝基萘
(1,7-dinitronaphthalene)
C10H6O4=218
NO2
NO2
218
126
114
172
188
30
50
63
75
89
102
142
158
202
I
m/z

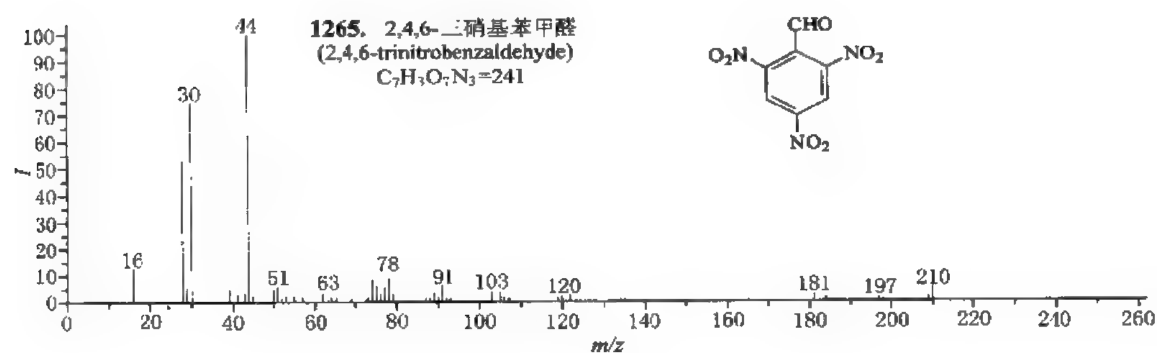

1260. 2,3-二硝基萘
(2,3-dinitronaphthalene)
C10H6O4=218
NO2
NO2
218
114
127
102
145
160
170
188
202
28
39
50
63
74
88
I
m/z

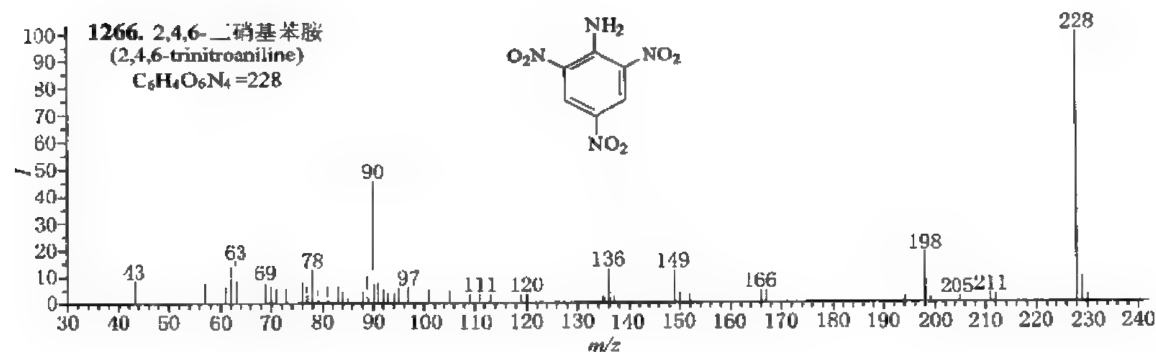

1261. 2,6-二硝基萘
(2,6-dinitronaphthalene)
C10H6O4=218
NO2
NO2
218
126
172
114
142
160
188
205
28
41
50
57
63
76
87
102
I
m/z


1262. 2,7-二硝基萘
(2,7-dinitronaphthalene)
C10H6O4=218
NO2
NO2
218
126
172
114
142
160
188
28
39
50
63
76
87
102
I
m/z


1263. 2,4,5-三硝基甲苯
(2,4,5-trinitrotoluene)
C7H5O6N3=227
CH3
NO2
O2N
NO2
30
210
14
39
51
63
76
87
105
118
134
164
181
198
227
I
m/z



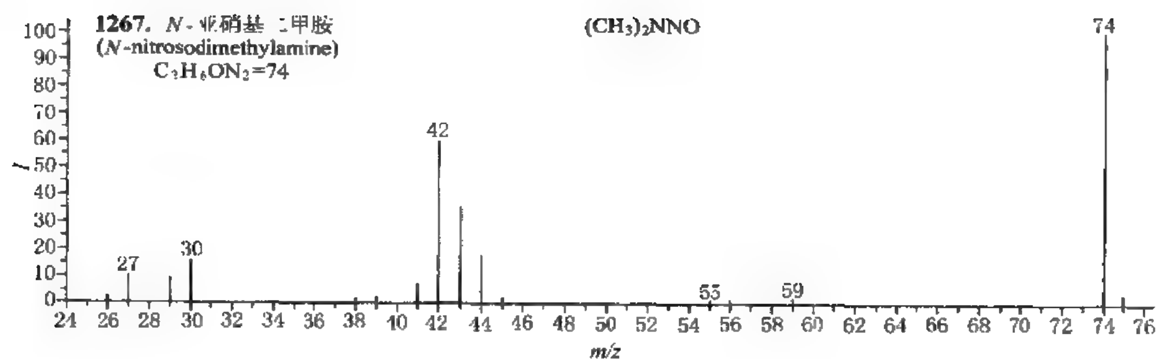



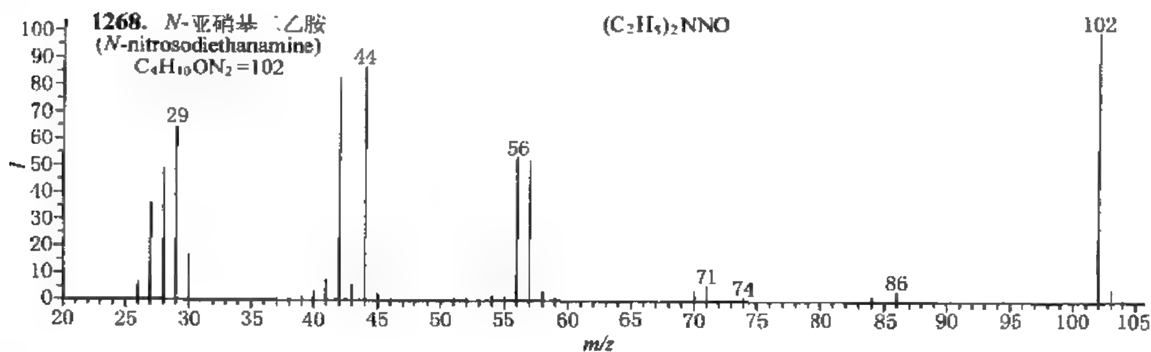



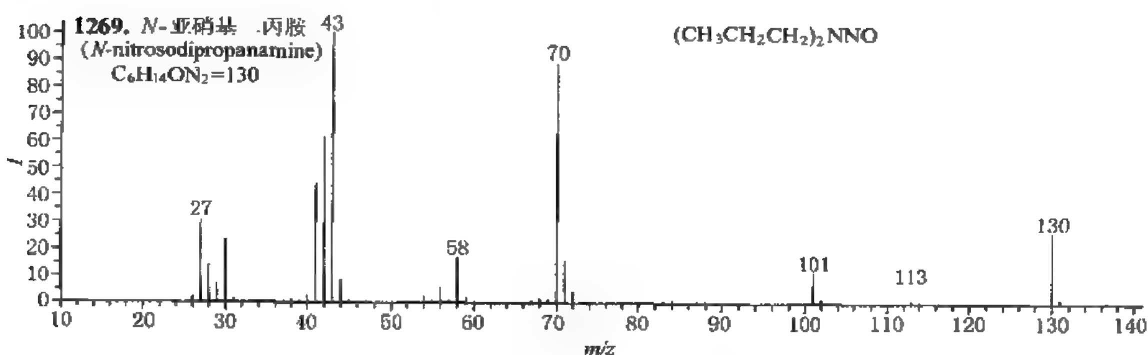

## 第二节　亚 硝 胺 类

### 一、直链亚硝胺类

这类化合物（1267～1269）都有 $NO^+$ 离子和 $R—\bar{N}═CH$ （R－烷基）离子，长链亚硝胺类有 α-裂解失去烷基的离子。

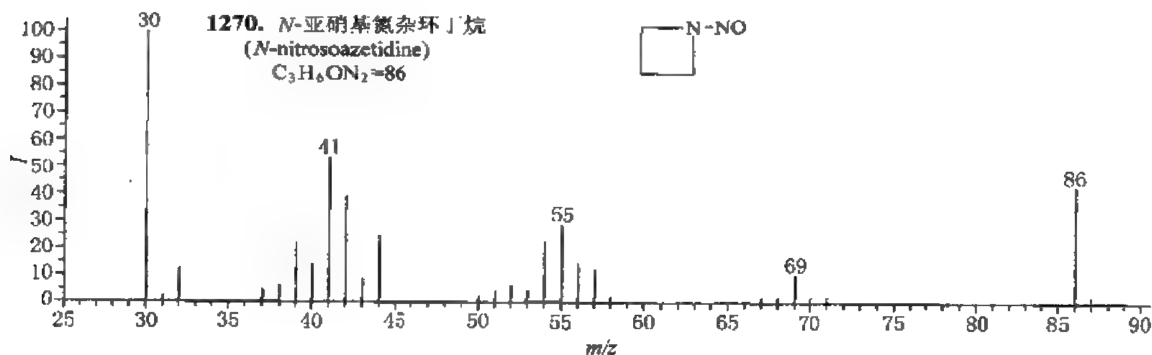


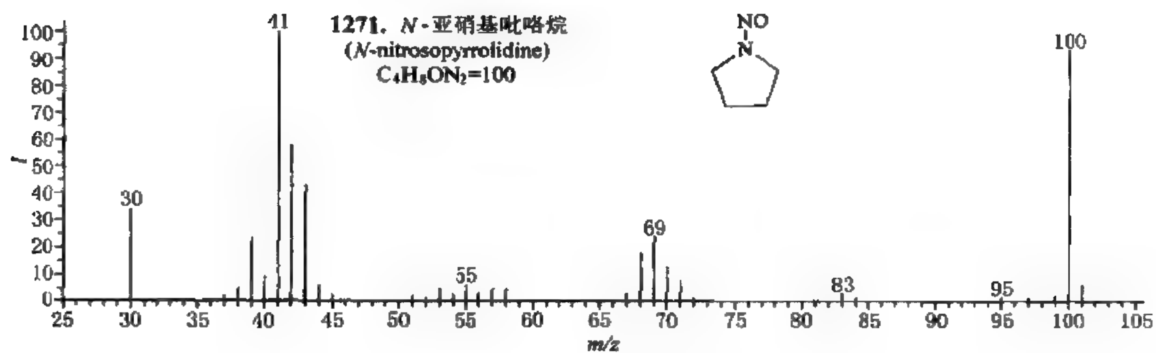



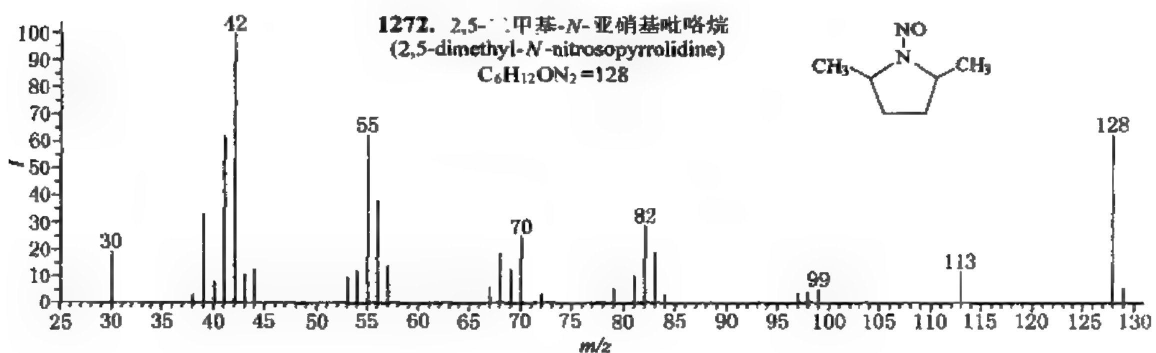

## 二、环状亚硝胺类

这类化合物（1270～1277）都有 $NO^+$ 离子，M－HNO 和 M－NO 离子。

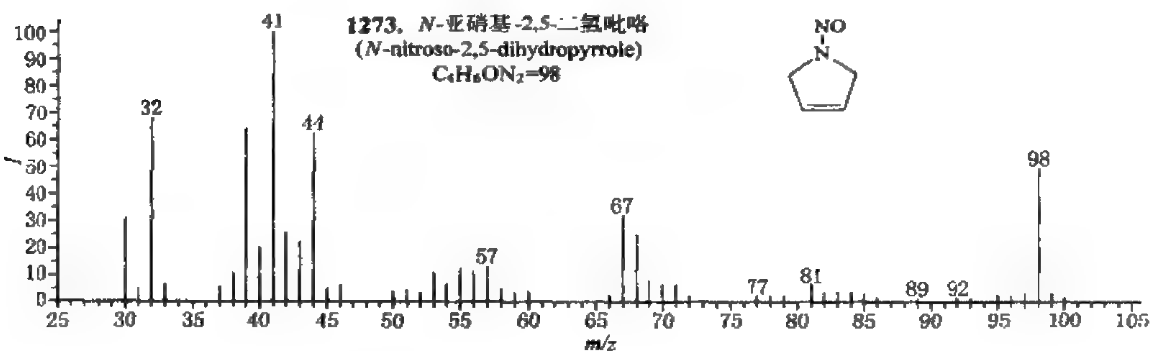




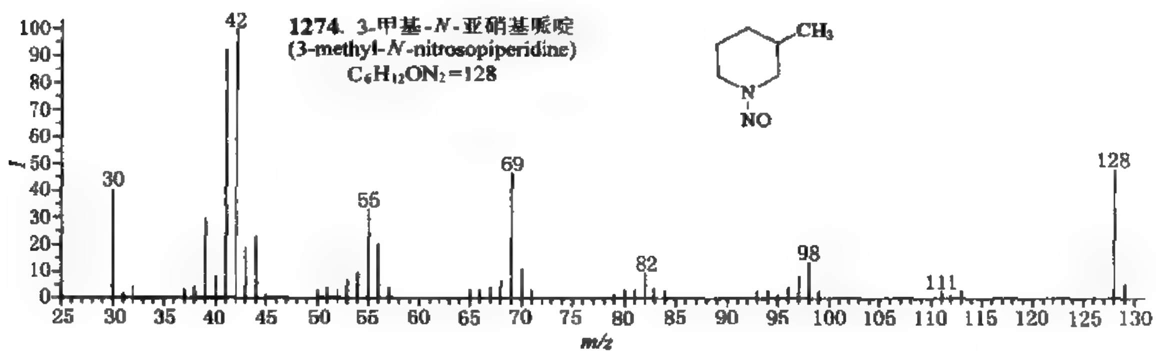
1271. N-亚硝基吡咯烷
(N-nitrosopyrrolidine)
C4H8ON2=100
NO
N
I
m/z
41
30
69
55
83
95
100

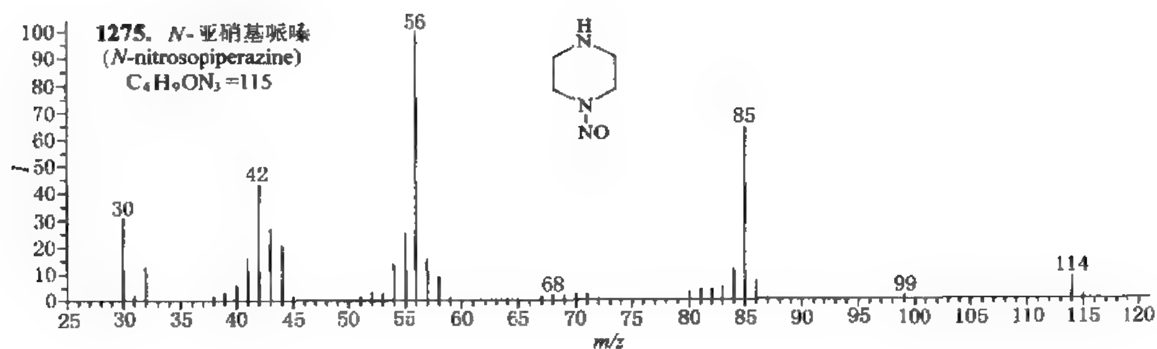
1272. 2,5-二甲基-N-亚硝基吡咯烷
(2,5-dimethyl-N-nitrosopyrrolidine)
C6H12ON2=128
NO
N
CH3
CH3
I
m/z
42
55
30
70
82
99
113
128

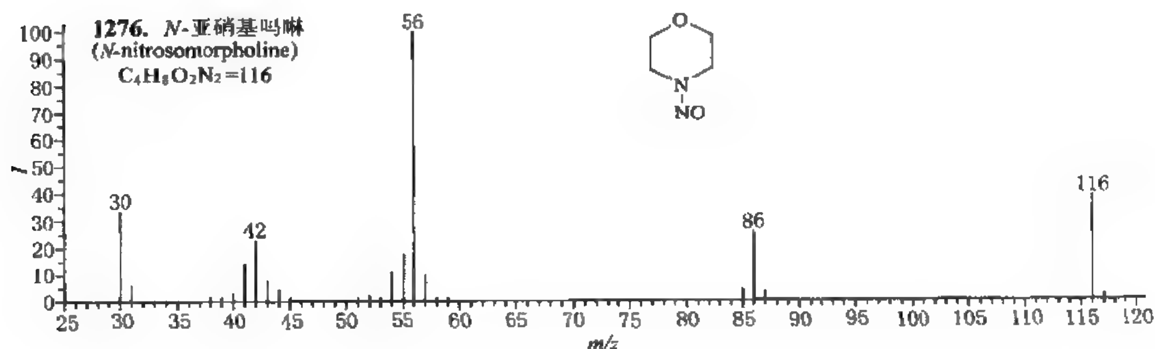



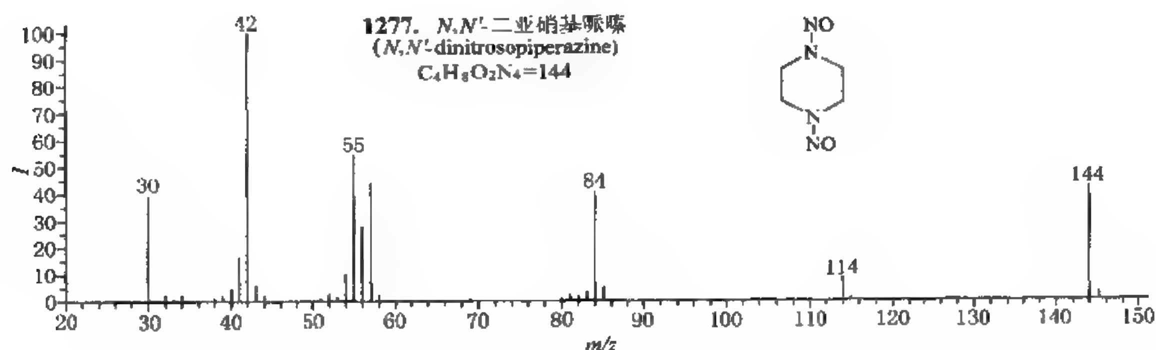
1273. N-亚硝基-2,5-二氢吡咯
(N-nitroso-2,5-dihydropyrrole)
C4H6ON2=98
NO
N
I
m/z
41
32
44
57
67
77
81
89
92
98

1274. 3-甲基-N-亚硝基哌啶
(3-methyl-N-nitrosopiperidine)
C6H12ON2=128
CH3
N
NO
I
m/z
42
30
55
69
82
98
111
128



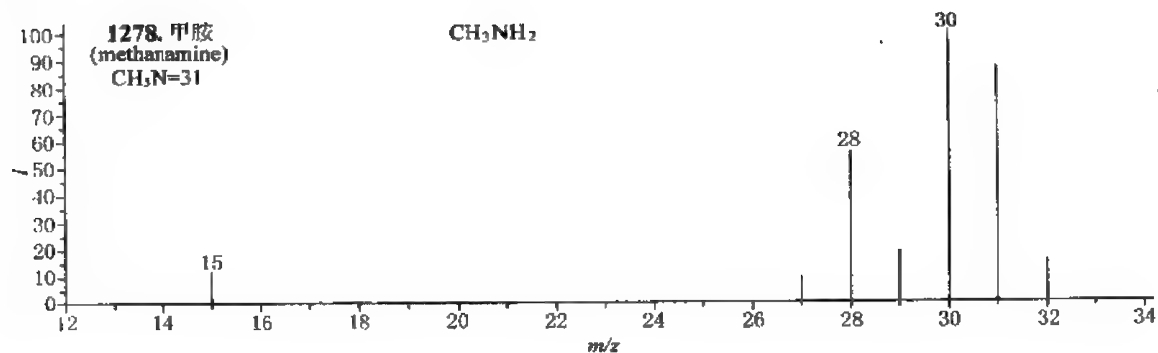



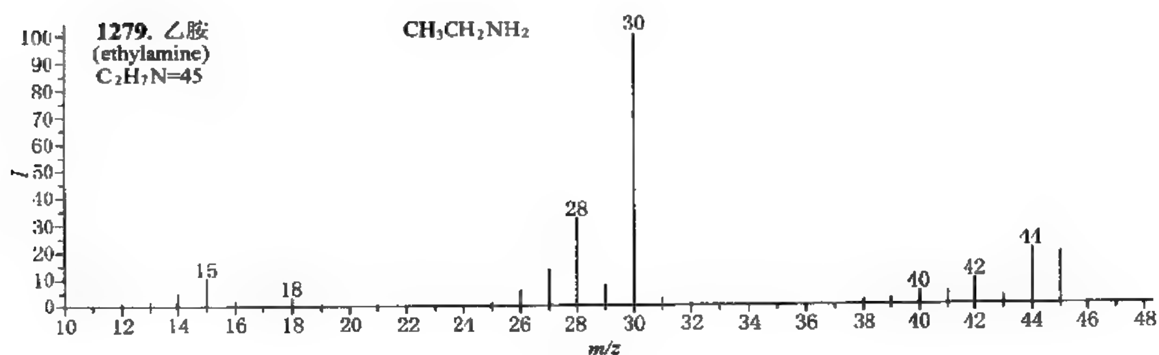



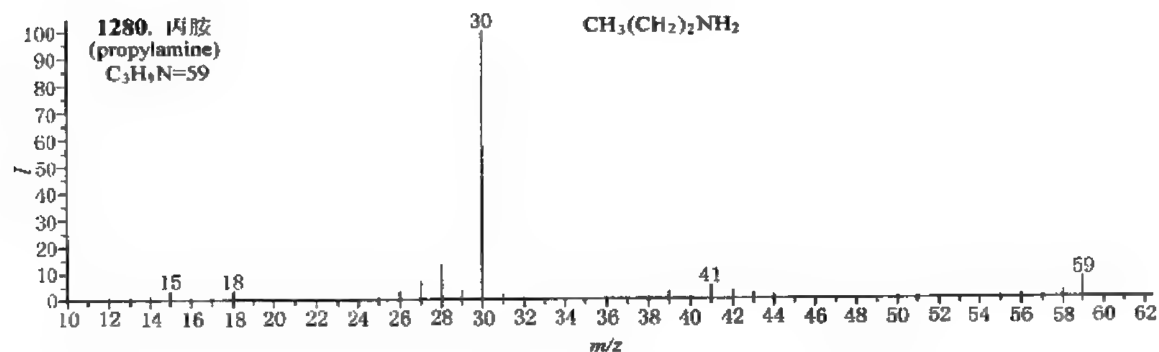

## 第三节　胺　　类

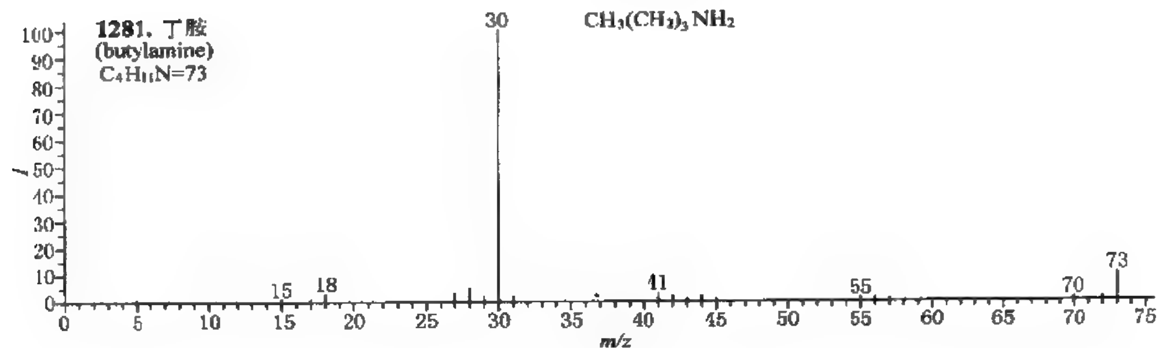
### 一、直链脂肪伯胺类

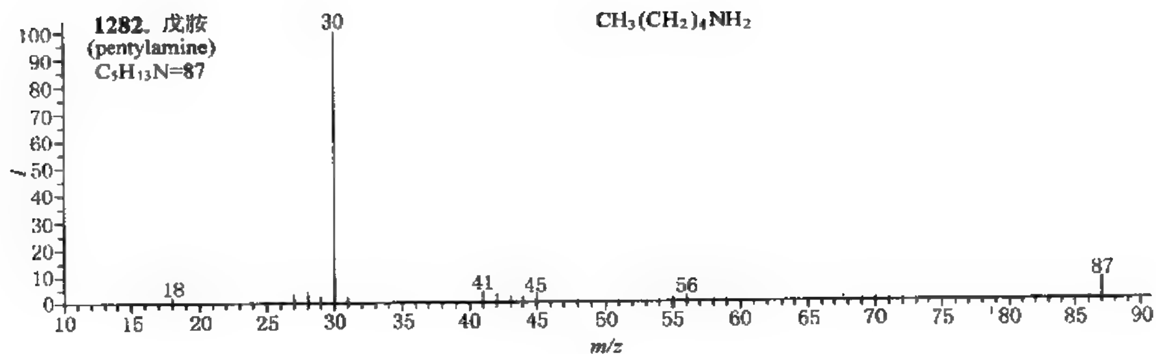
所有直链脂肪伯胺类（1278～1287）都有明显的 M－H 离子和 $m/z$ 30 离子，这都是C　N 系统的 $\alpha$-裂解产物。长链脂肪伯胺类（1285～1287）还有各种烷基离子和各种 M－烷基的离子。

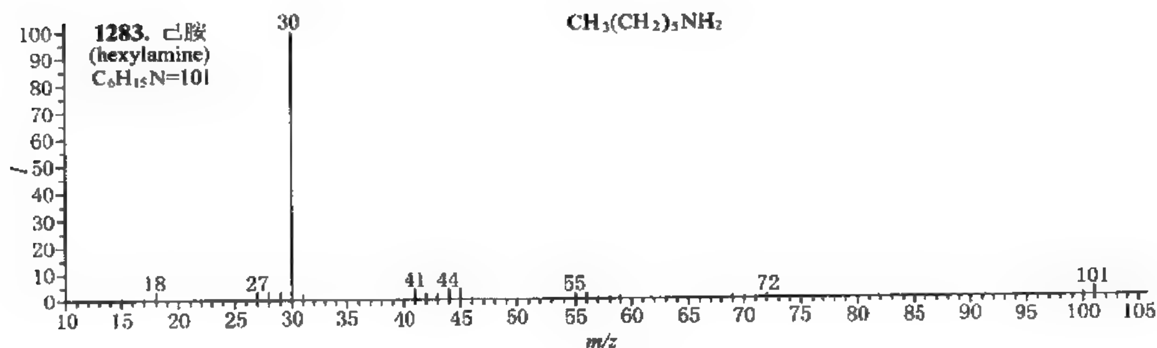

1278. 甲胺
(methanamine)
$CH_5N$=31
$CH_3NH_2$
I
m/z

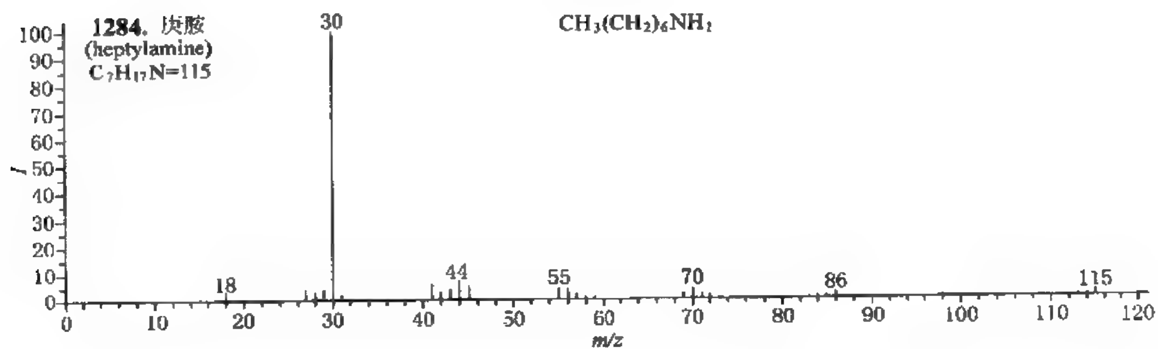

1279. 乙胺
(ethylamine)
$C_2H_7N$=45
$CH_3CH_2NH_2$
I
m/z

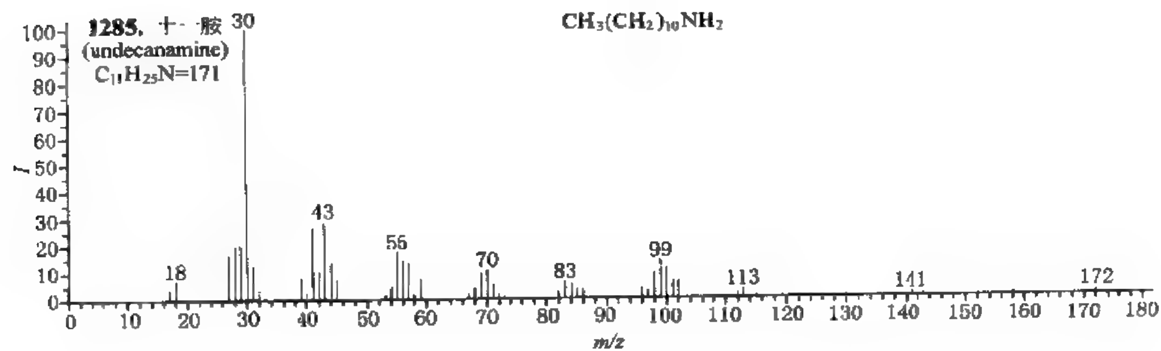

1280. 丙胺
(propylamine)
$C_3H_9N$=59
$CH_3(CH_2)_2NH_2$
I
m/z

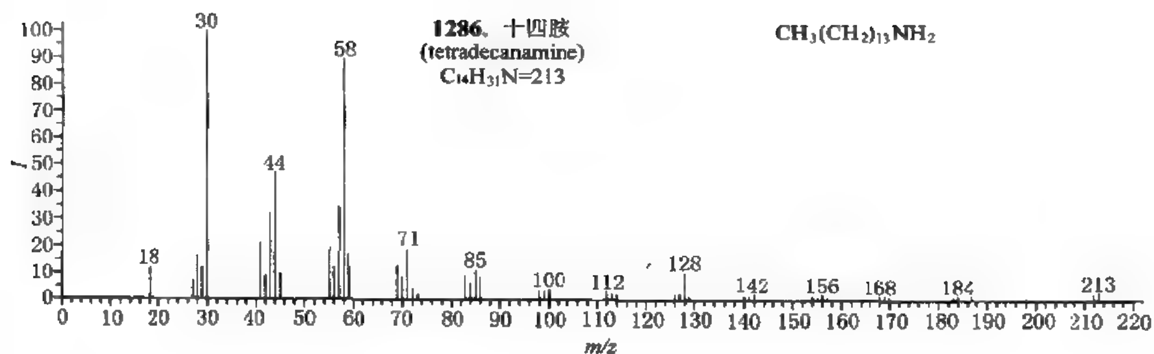

1281. 丁胺
(butylamine)
$C_4H_{11}N$=73
$CH_3(CH_2)_3NH_2$
I
m/z

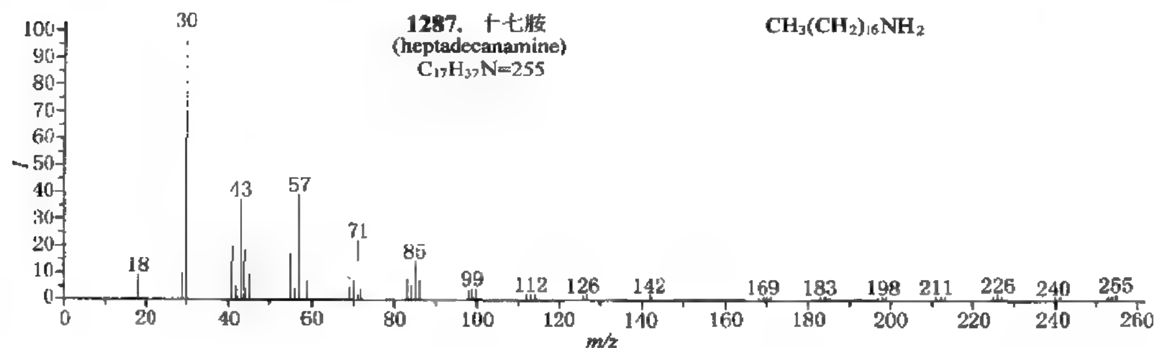

1282. 戊胺
(pentylamine)
$C_5H_{13}N$=87
$CH_3(CH_2)_4NH_2$
I
m/z
30
18
41
45
56
87


1283. 己胺
(hexylamine)
$C_6H_{15}N$=101
$CH_3(CH_2)_5NH_2$
I
m/z
30
18
27
41
44
55
72
101


1284. 庚胺
(heptylamine)
$C_7H_{17}N$=115
$CH_3(CH_2)_6NH_2$
I
m/z
30
18
44
55
70
86
115

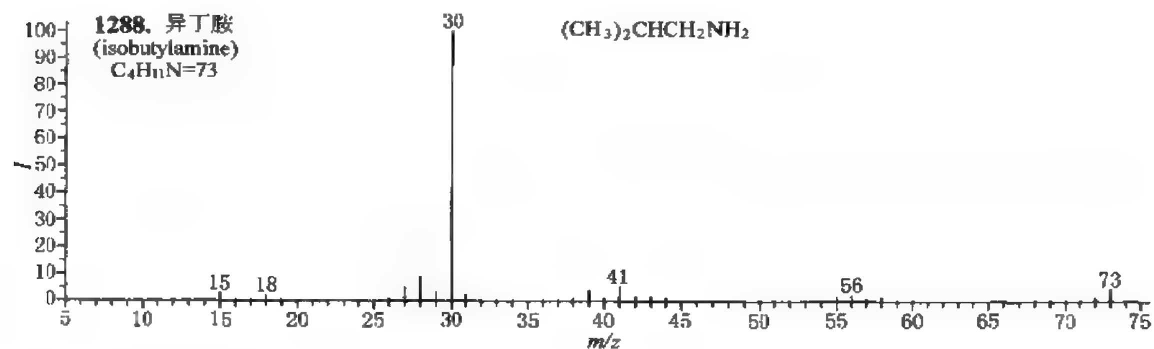

1285. 十一胺
(undecanamine)
$C_{11}H_{25}N$=171
$CH_3(CH_2)_{10}NH_2$
I
m/z
30
18
43
56
70
83
99
113
141
172

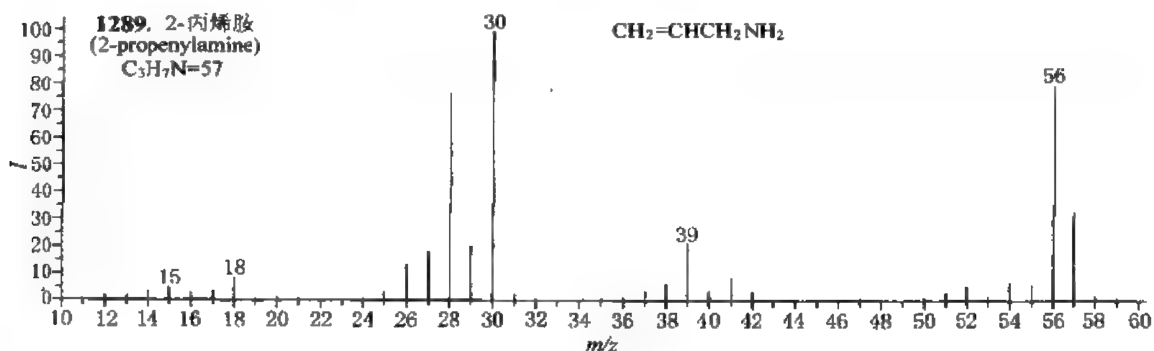


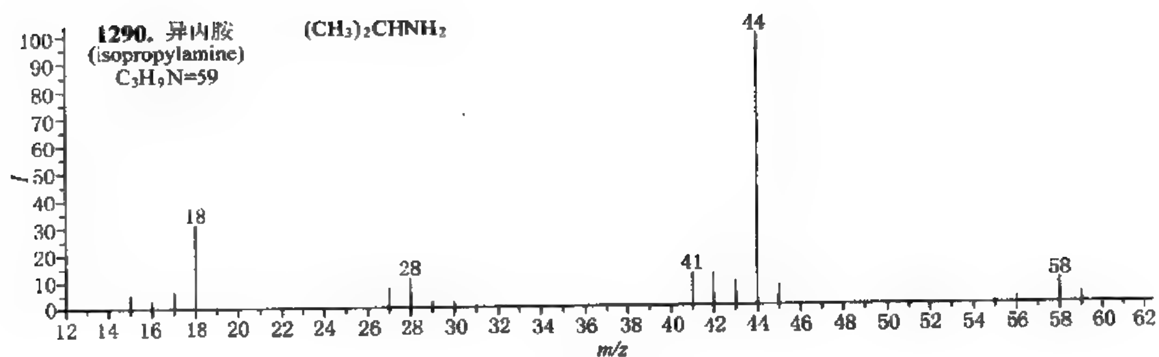



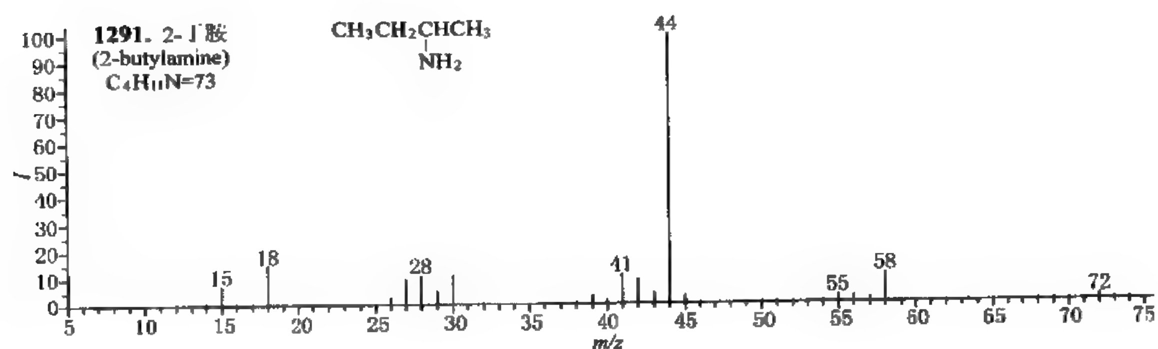

## 二、支链脂肪伯胺类

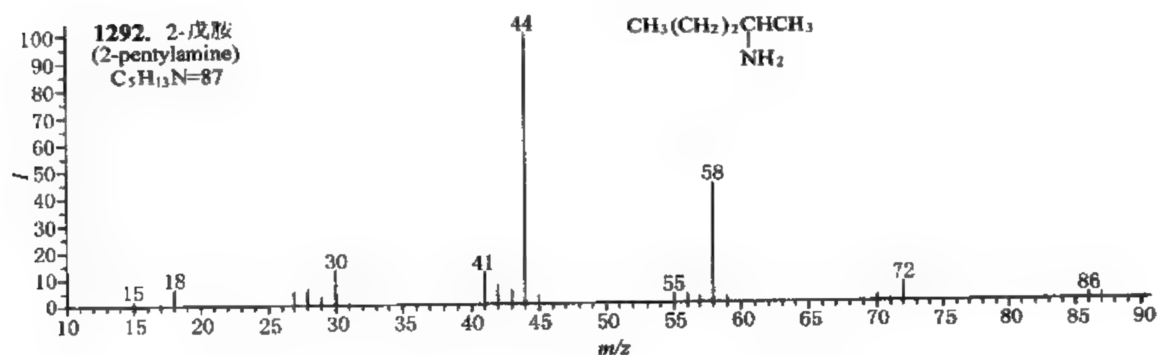
这类化合物（1288，1290～1293）仍然是进行α-裂解为主，而以失去大的基团为重要裂解。由于支链的位置不同，裂解的结果得到不同质量的离子，例如可以得到 $m/z$ 30，44 和 58 等离子，后两者都是离子 $m/z$ 30 的同系离子。

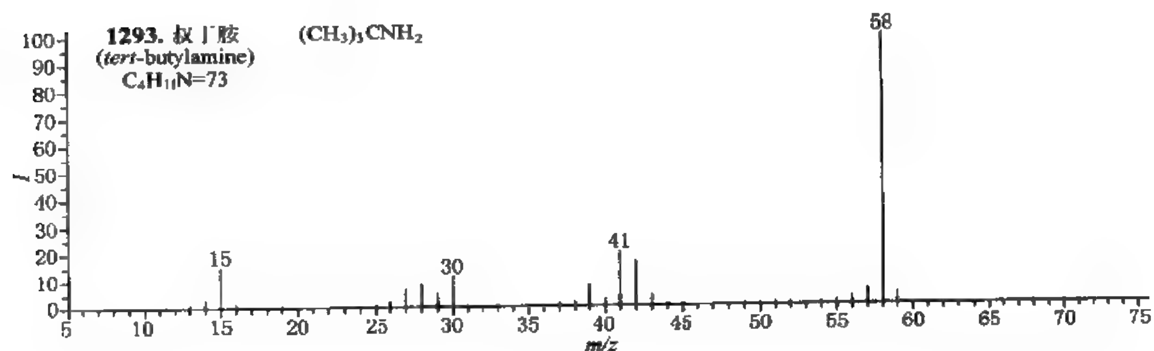



1290. 异丙胺
(isopropylamine)
C3H9N=59
(CH3)2CHNH2
I
m/z
18
28
41
44
58

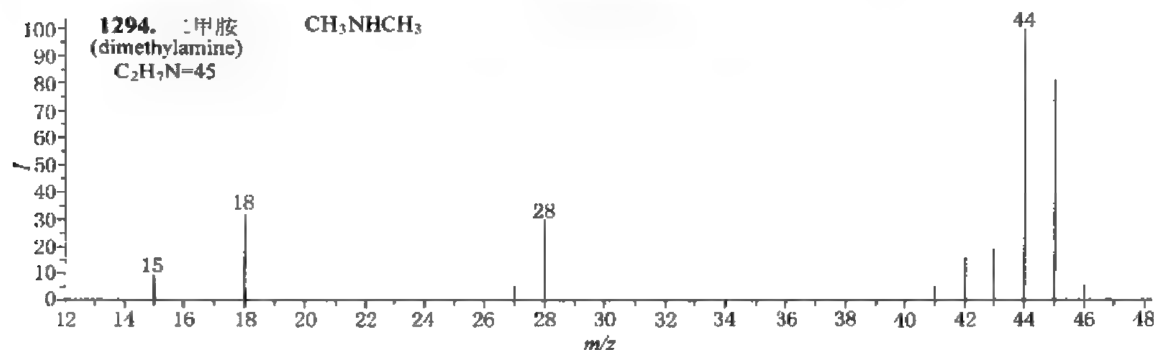

1291. 2-丁胺
(2-butylamine)
C4H11N=73
CH3CH2CHCH3
NH2
I
m/z
15
18
28
41
44
55
58
72

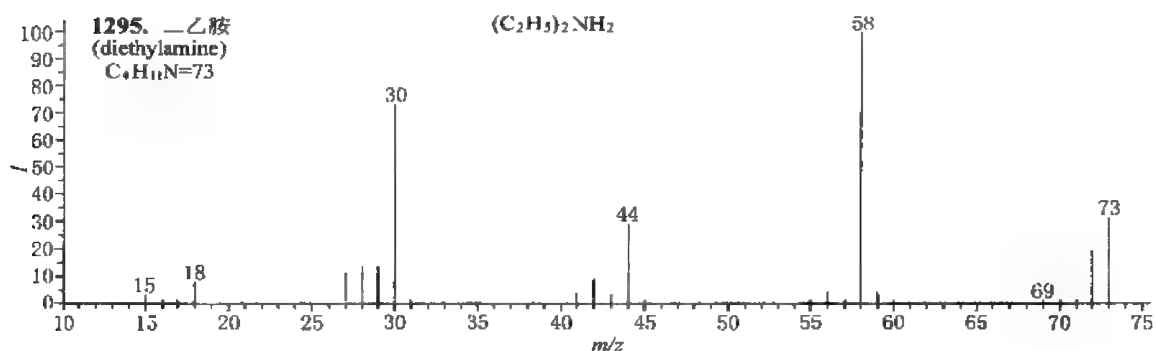

1292. 2-戊胺
(2-pentylamine)
C5H13N=87
CH3(CH2)2CHCH3
NH2
I
m/z
15
18
30
41
44
55
58
72
86

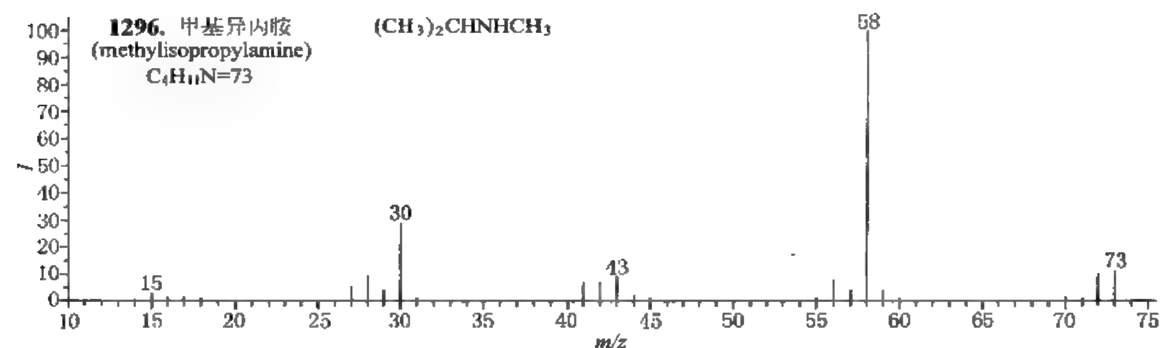

1293. 叔丁胺
(tert-butylamine)
C4H11N=73
(CH3)3CNH2
I
m/z
15
30
41
58

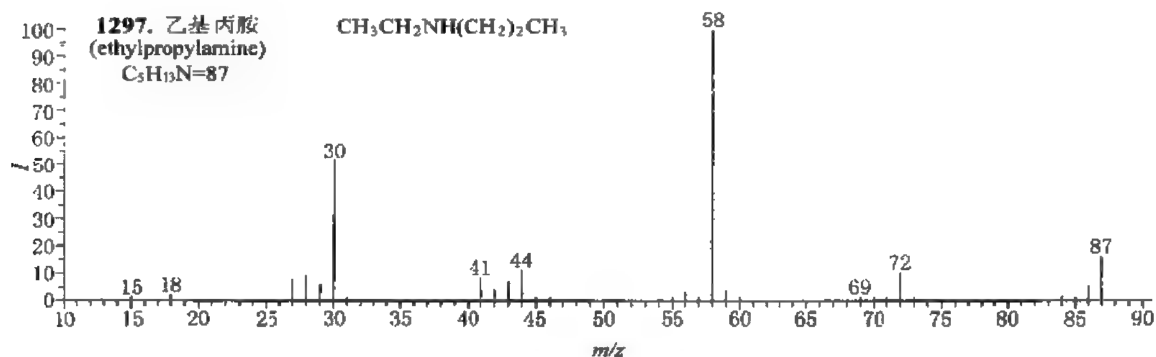
## 三、链状脂肪仲胺类

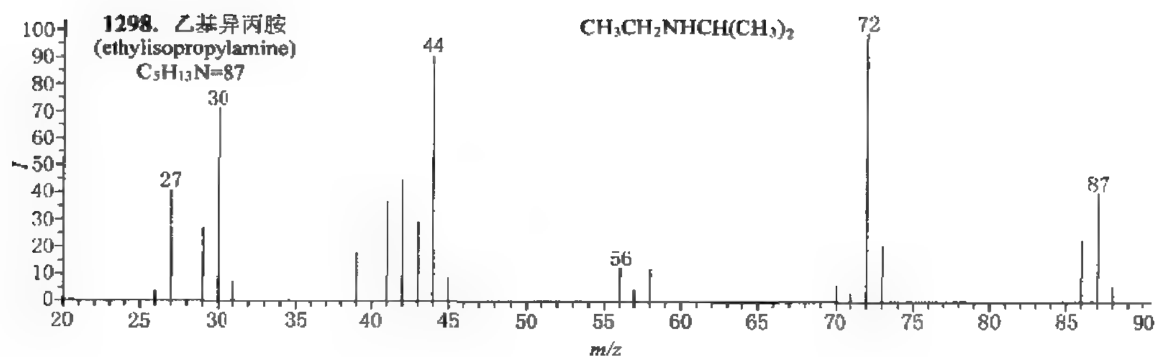
这类化合物（1294～1305）也是以 α-裂解为主，或失氢或失烷基，以失大基团为有利，条件适宜时 α-裂解后再进行另一侧的四元环过渡态氢重排，失去一分子烯。

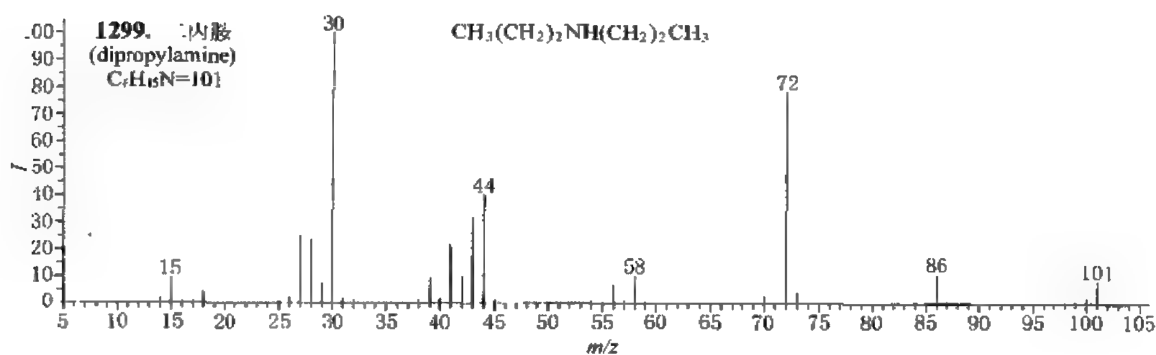


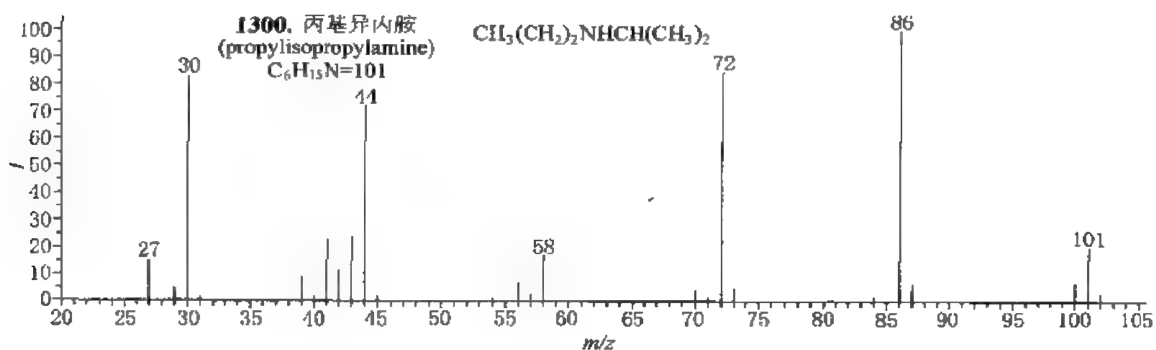



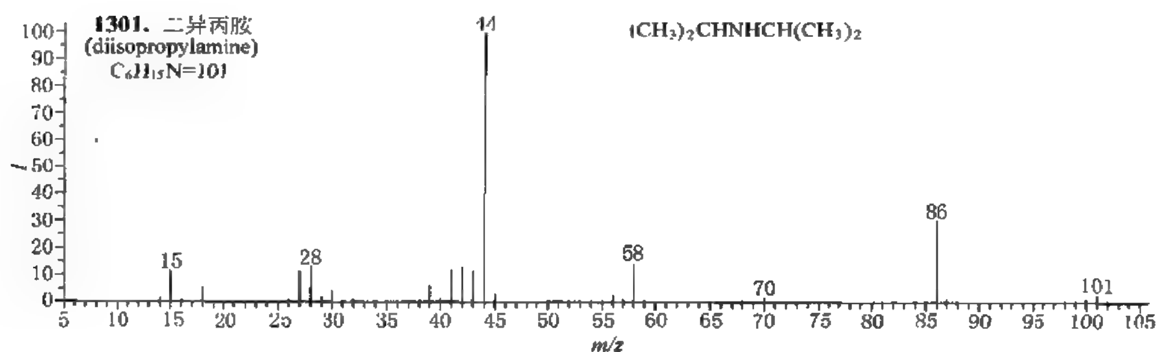



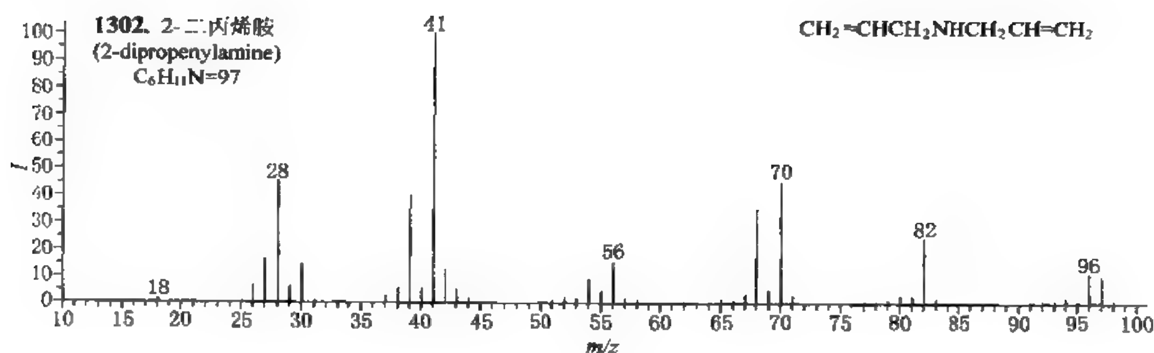



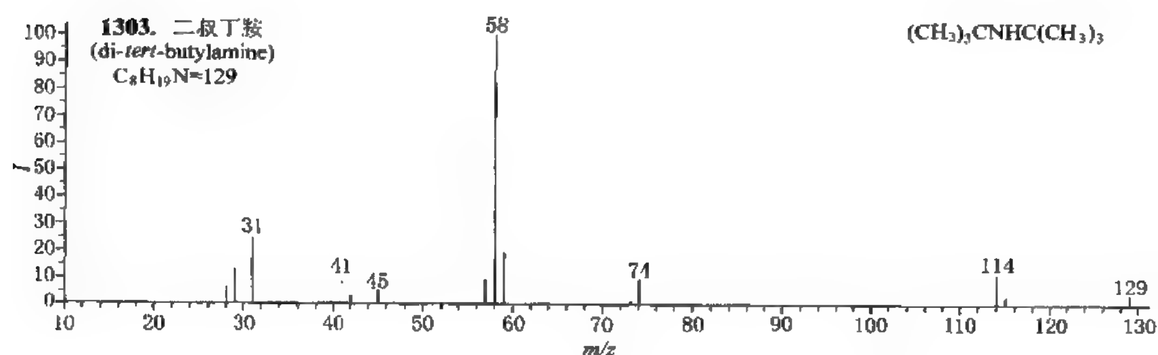

1298. 乙基异丙胺
(ethylisopropylamine)
$C_5H_{13}N$=87
$CH_3CH_2NHCH(CH_3)_2$
I
m/z

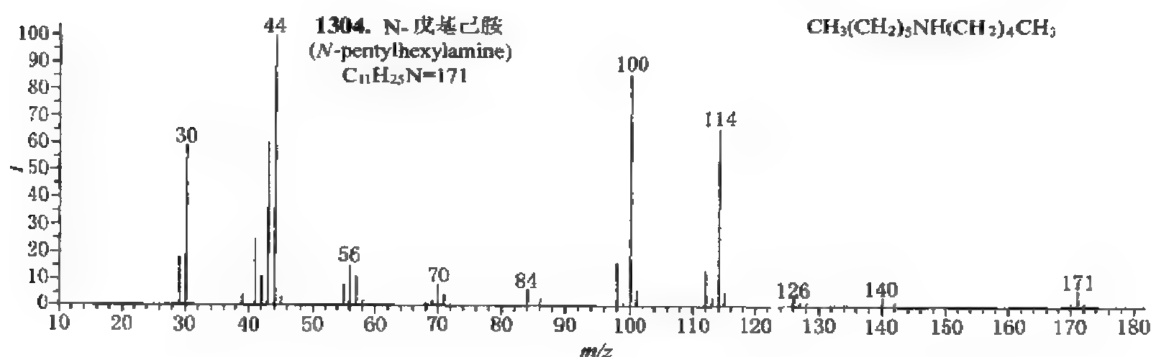

1299. 二丙胺
(dipropylamine)
$C_6H_{15}N$=101
$CH_3(CH_2)_2NH(CH_2)_2CH_3$
I
m/z

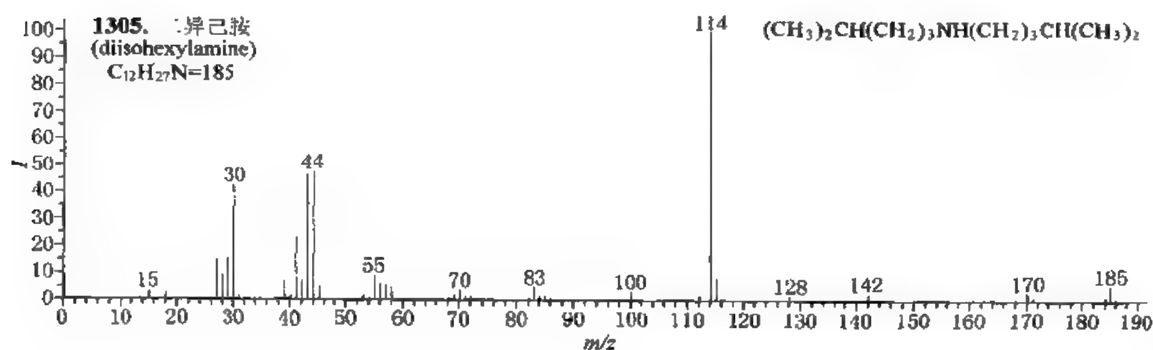

1300. 丙基异丙胺
(propylisopropylamine)
$C_6H_{15}N$=101
$CH_3(CH_2)_2NHCH(CH_3)_2$
I
m/z


1301. 二异丙胺
(diisopropylamine)
$C_6H_{15}N$=101
$(CH_3)_2CHNHCH(CH_3)_2$
I
m/z


1302. 2-二丙烯胺
(2-dipropenylamine)
$C_6H_{11}N$=97
$CH_2$=$CHCH_2NHCH_2CH$=$CH_2$
41
28
70
82
56
96
18
I
m/z

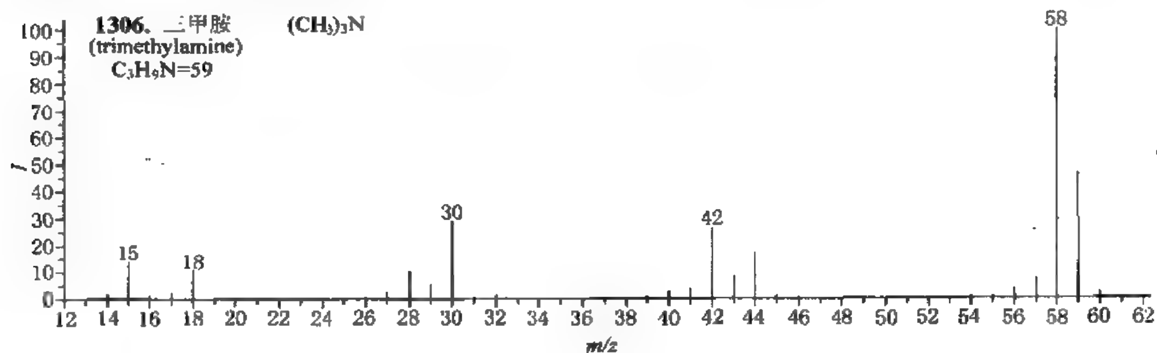

1303. 二叔丁胺
(di-*tert*-butylamine)
$C_8H_{19}N$=129
$(CH_3)_3CNHC(CH_3)_3$
58
31
41
45
74
114
129
I
m/z

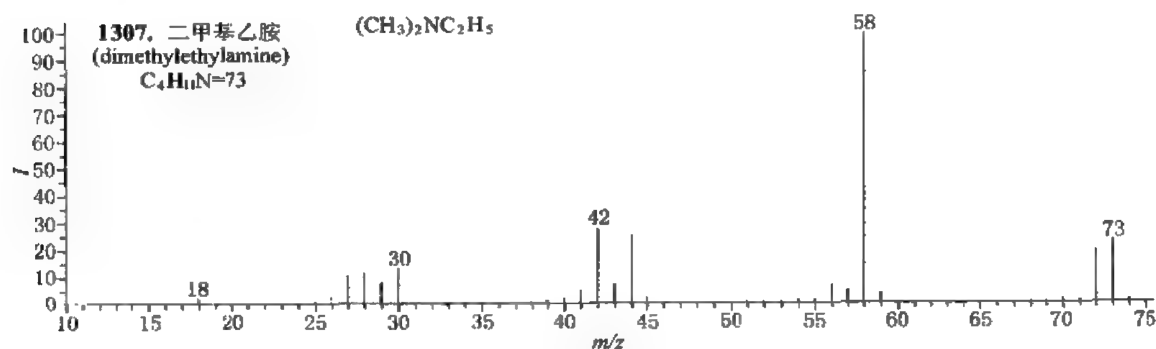

1304. N-戊基己胺
(*N*-pentylhexylamine)
$C_{11}H_{25}N$=171
$CH_3(CH_2)_5NH(CH_2)_4CH_3$
44
100
114
30
56
70
84
126
140
171
I
m/z

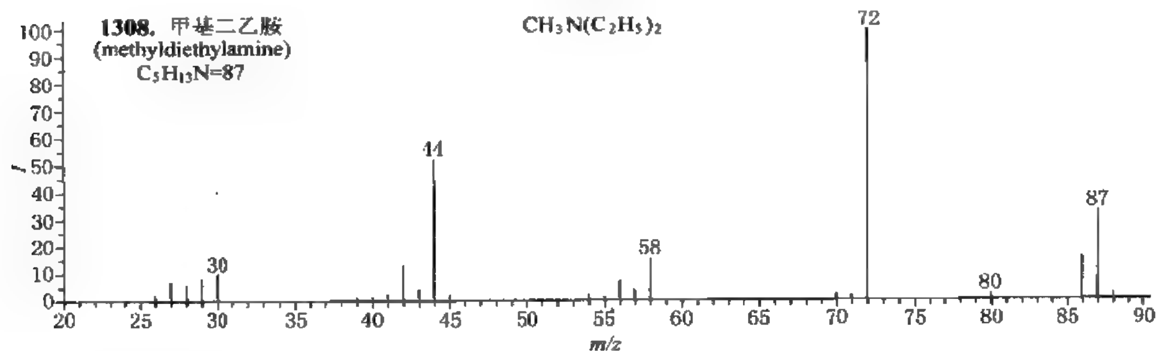

1305. 二异己胺
(diisohexylamine)
$C_{12}H_{27}N$=185
$(CH_3)_2CH(CH_2)_3NH(CH_2)_3CH(CH_3)_2$
114
30
44
55
15
70
83
100
128
142
170
185
I
m/z

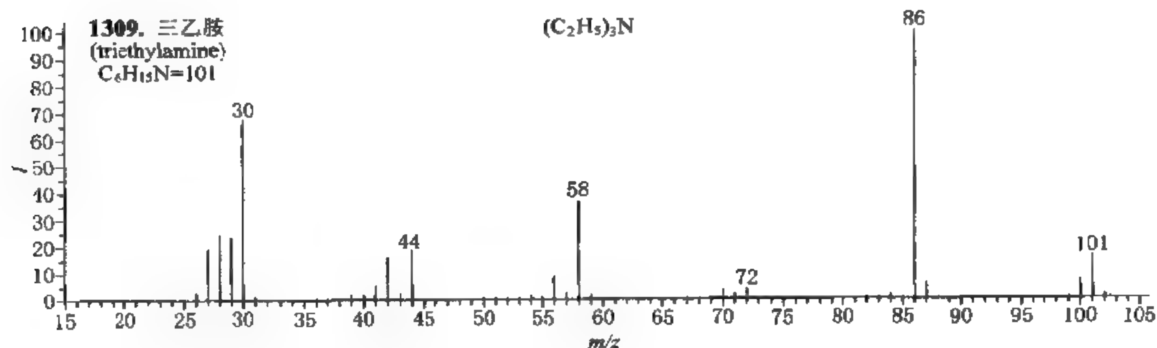
## 四、链状脂肪叔胺类

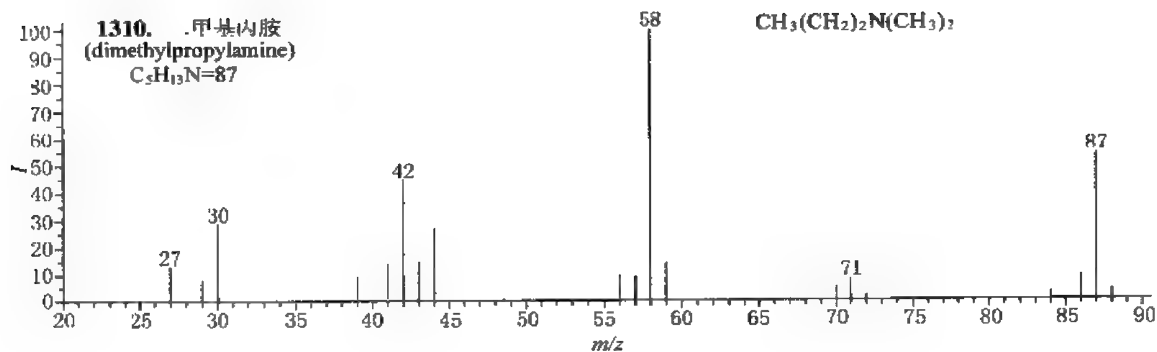
叔胺（1306～1319）的 $\alpha$-裂解仍然以失去大的烷基为主，条件适宜时 $\alpha$-裂解后的离子可氢重排失去一分子或两分子烯。

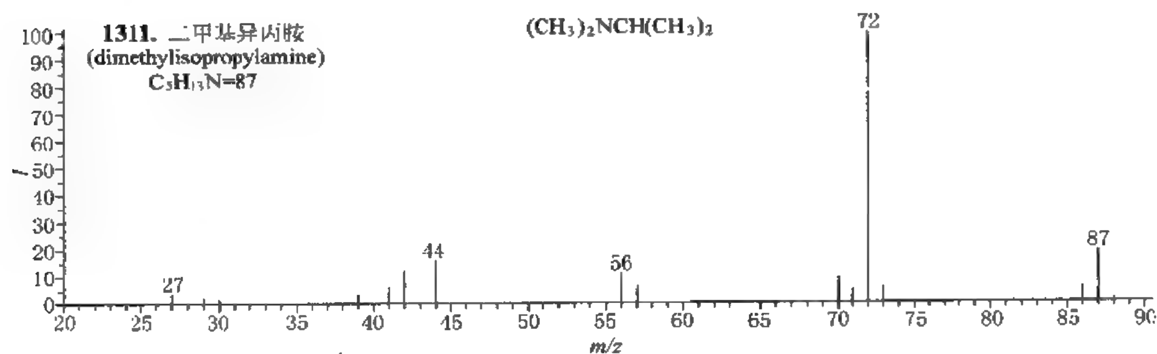


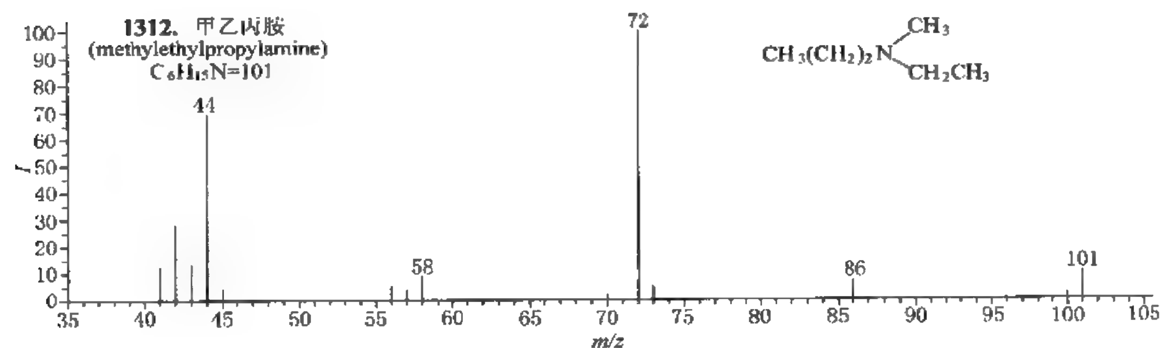



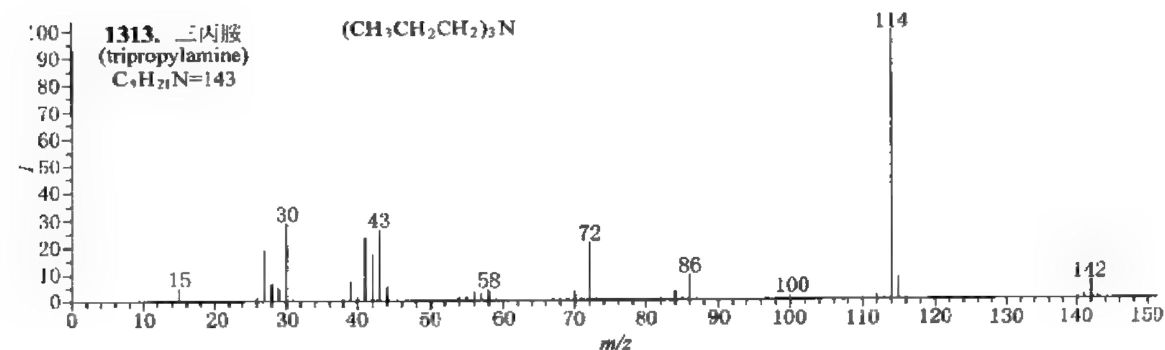



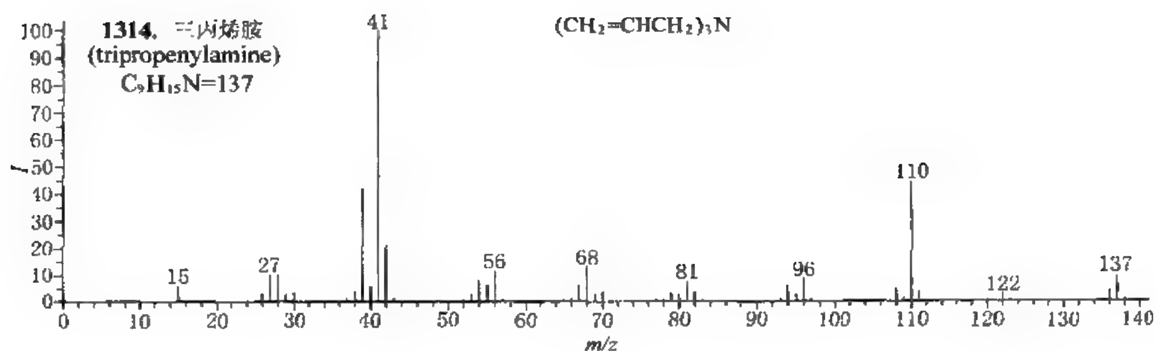



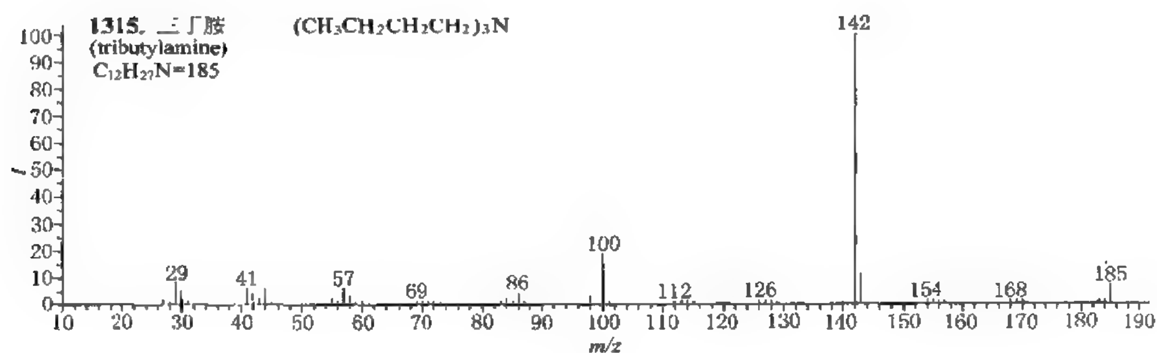

1310. 二甲基丙胺
(dimethylpropylamine)
C5H13N=87
CH3(CH2)2N(CH3)2
58
87
42
30
27
71
I
m/z

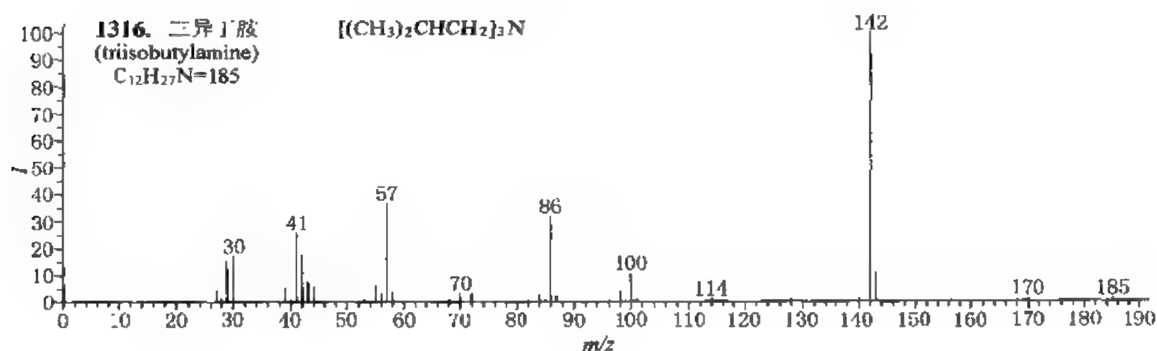

1311. 二甲基异丙胺
(dimethylisopropylamine)
C5H13N=87
(CH3)2NCH(CH3)2
72
87
44
56
27
I
m/z

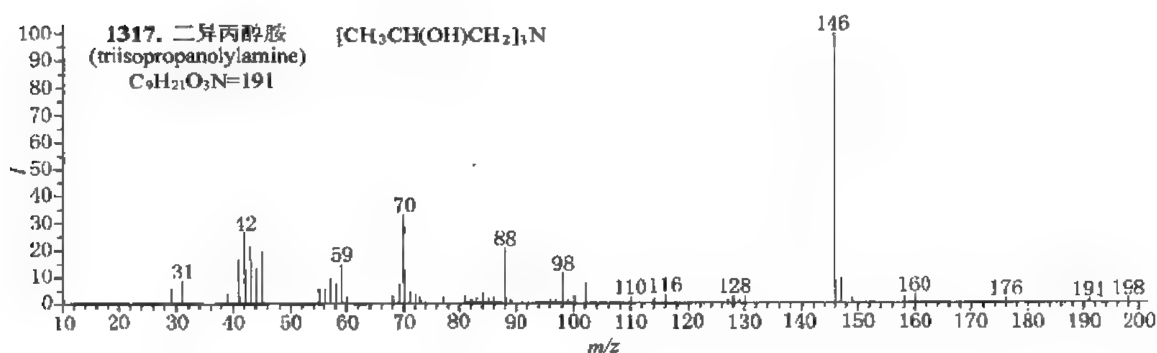

1312. 甲乙丙胺
(methylethylpropylamine)
C6H15N=101
CH3
CH3(CH2)2N
CH2CH3
72
44
58
86
101
I
m/z

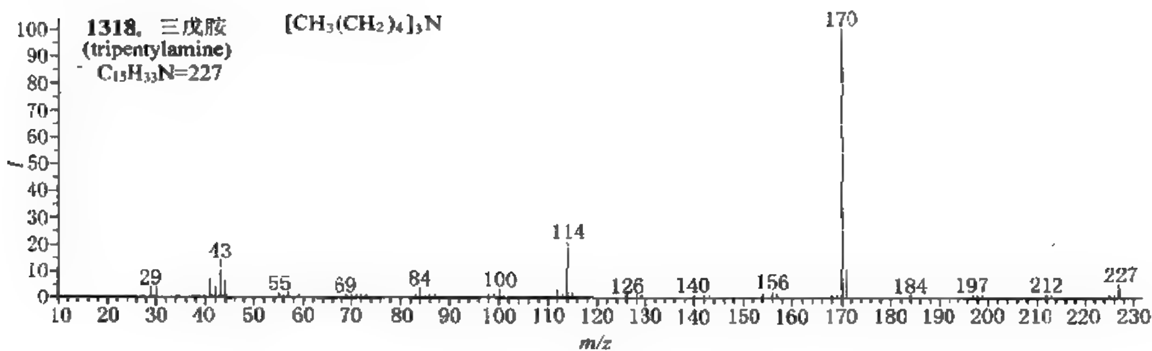

1313. 三丙胺
(tripropylamine)
C9H21N=143
(CH3CH2CH2)3N
114
30
43
72
86
58
15
100
142
I
m/z

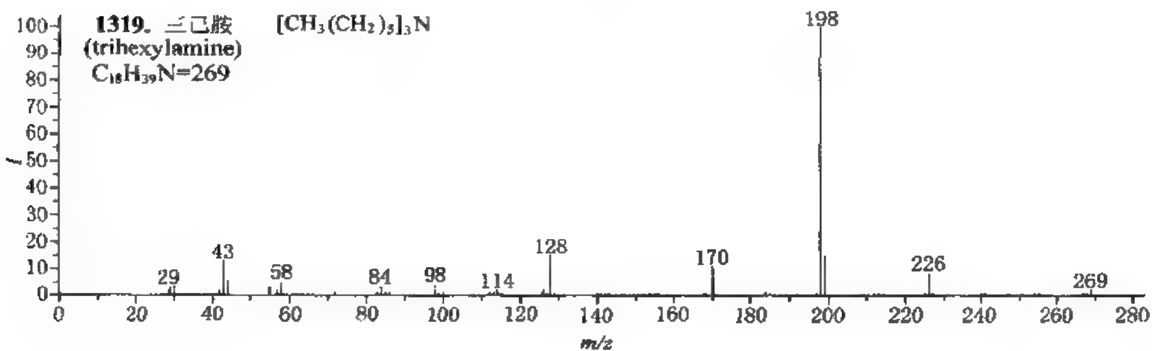

1314. 三丙烯胺
(tripropenylamine)
$C_9H_{15}N$=137
$(CH_2{=}CHCH_2)_3N$
41
110
15
27
56
68
81
96
122
137
m/z


1315. 三丁胺
(tributylamine)
$C_{12}H_{27}N$=185
$(CH_3CH_2CH_2CH_2)_3N$
142
100
29
41
57
69
86
112
126
154
168
185
m/z


1316. 三异丁胺
(triisobutylamine)
$C_{12}H_{27}N$=185
$[(CH_3)_2CHCH_2]_3N$
142
57
86
41
30
100
70
114
170
185
m/z

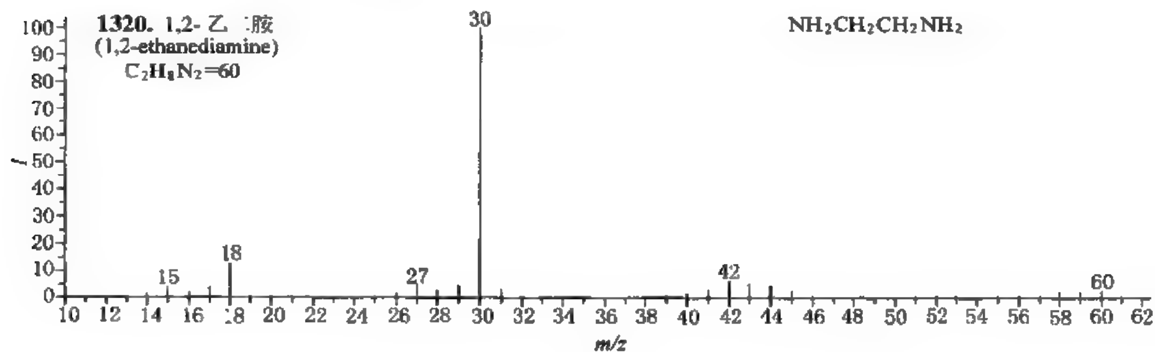

1317. 三异丙醇胺
(triisopropanolylamine)
$C_9H_{21}O_3N$=191
$[CH_3CH(OH)CH_2]_3N$
146
70
42
88
59
98
31
110
116
128
160
176
191
198
m/z

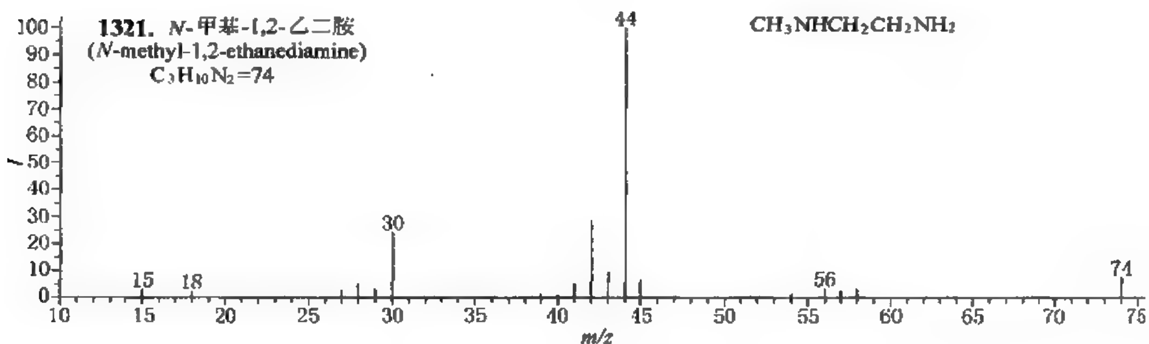


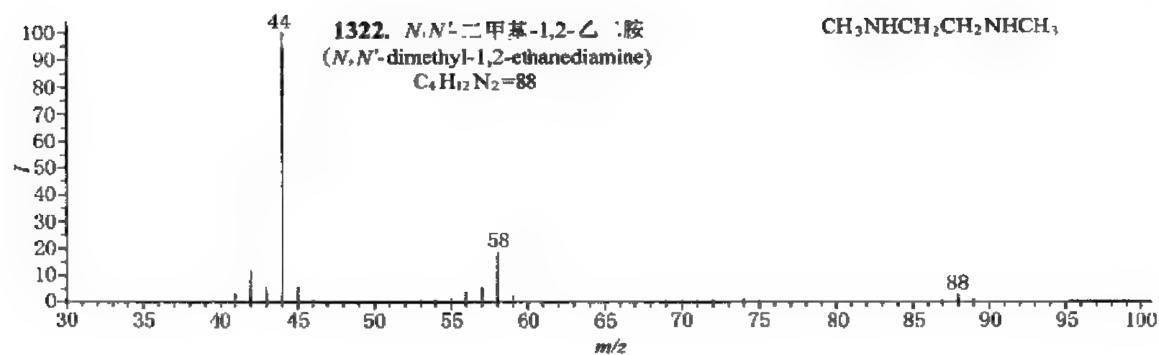



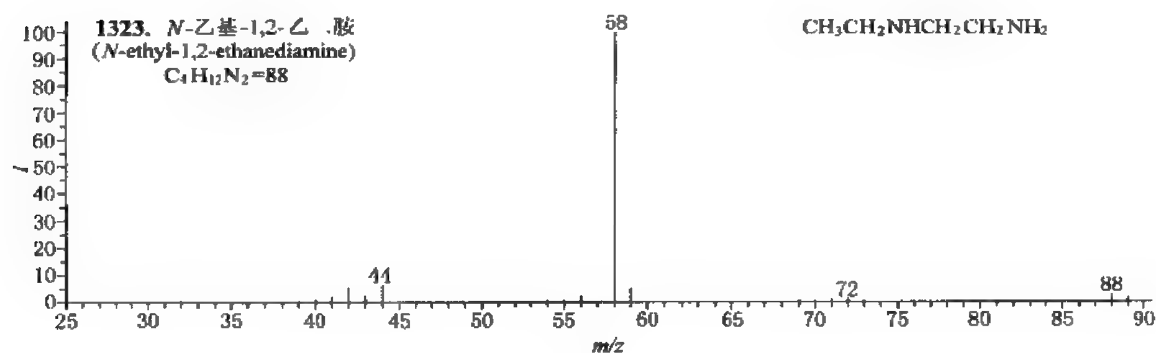

## 五、链状脂肪二胺类

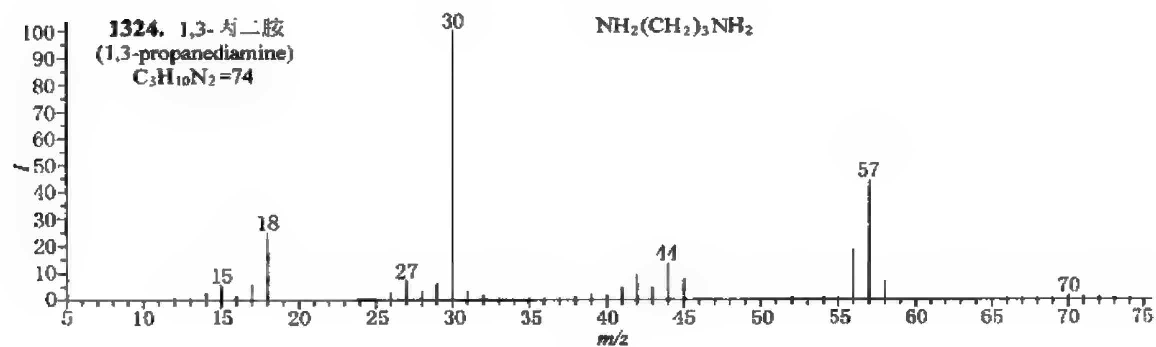
这类化合物（1320～1327）也是以 $\alpha$-裂解为主，产生的离子以含烷基多者相对丰度较大。

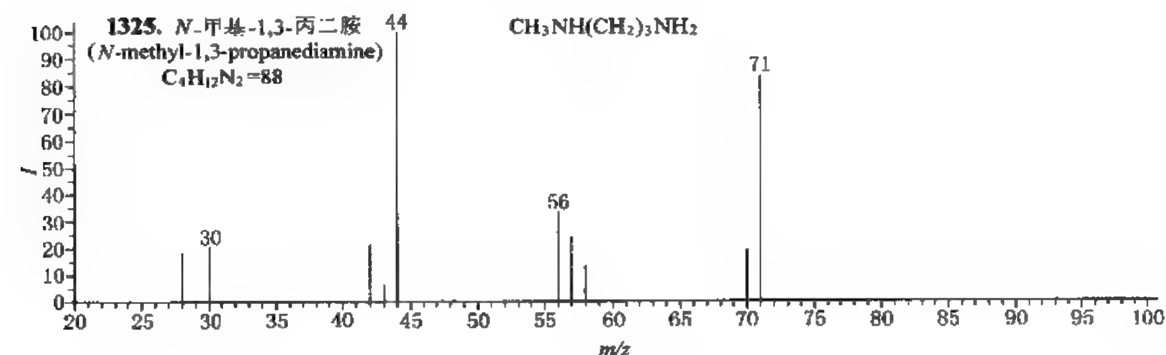


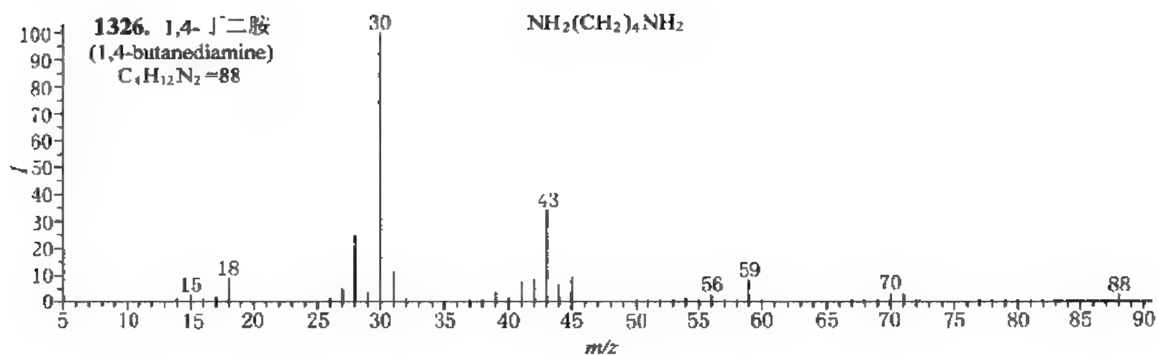



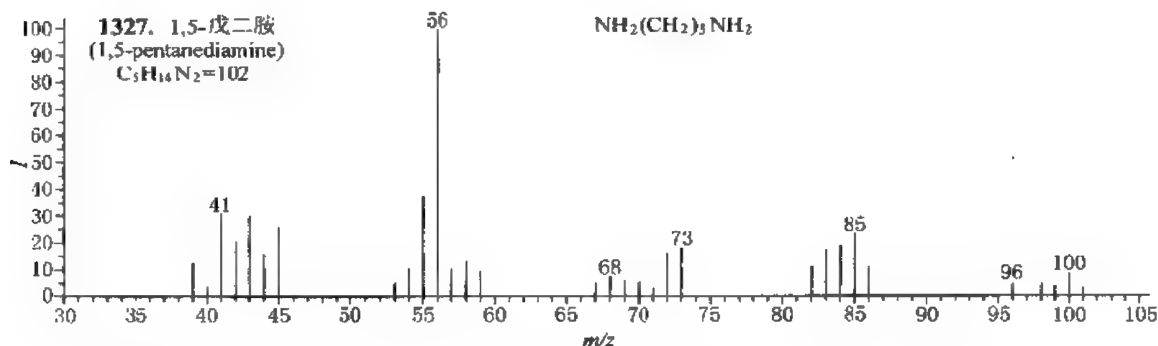

1322. N,N'-二甲基-1,2-乙二胺
(N,N'-dimethyl-1,2-ethanediamine)
C4H12N2=88
CH3NHCH2CH2NHCH3
44
58
88
I
m/z


1323. N-乙基-1,2-乙二胺
(N-ethyl-1,2-ethanediamine)
C4H12N2=88
CH3CH2NHCH2CH2NH2
58
44
72
88
I
m/z


1324. 1,3-丙二胺
(1,3-propanediamine)
C3H10N2=74
NH2(CH2)3NH2
30
57
18
44
27
15
70
I
m/z


1325. N-甲基-1,3-丙二胺
(N-methyl-1,3-propanediamine)
C4H12N2=88
CH3NH(CH2)3NH2
44
71
56
30
I
m/z




## 六、脂肪环胺类

（1）环戊胺（1328）的裂解是1,2-键裂解，转移5位氢到2位，然后失去$C_2$、$C_3$，即得$M-C_2H_5$离子$m/z$ 56，这个离子具有共轭双键结构。

（2）1-甲基环戊胺(1329)的裂解与上相同，所得离子因多1个甲基，所以移到$m/z$ 70。

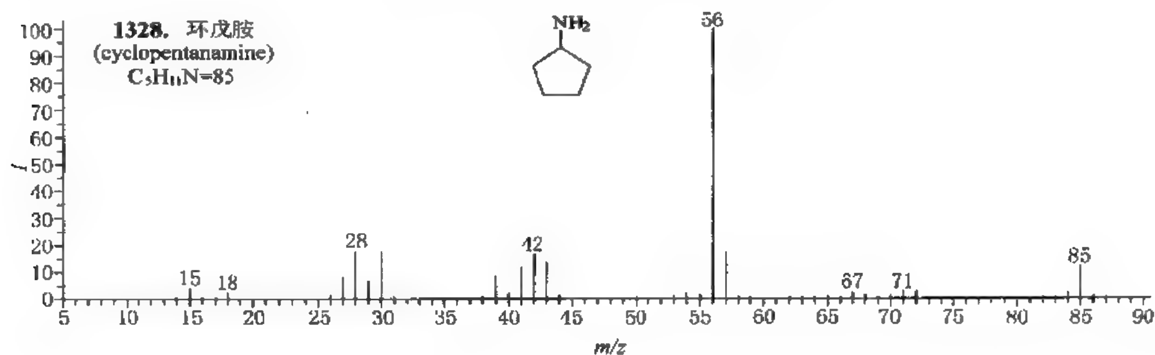
（3）环己胺（1330）的裂解基本同上，不过失去的是$C_3H_7$。

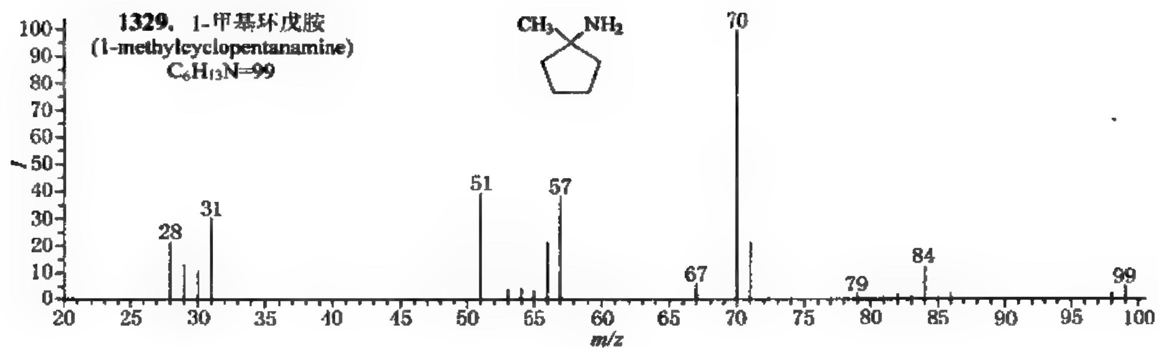
（4）$N,N$-二甲基环己胺(1331)的同样裂解，所得离子比$m/z$ 56多28u，移到$m/z$ 84。

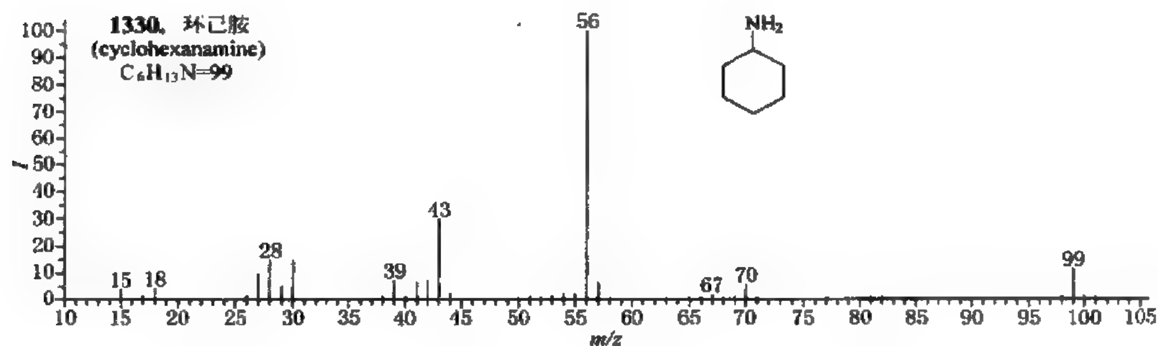
（5）$N$-乙基环己胺（1332）的裂解亦如此。

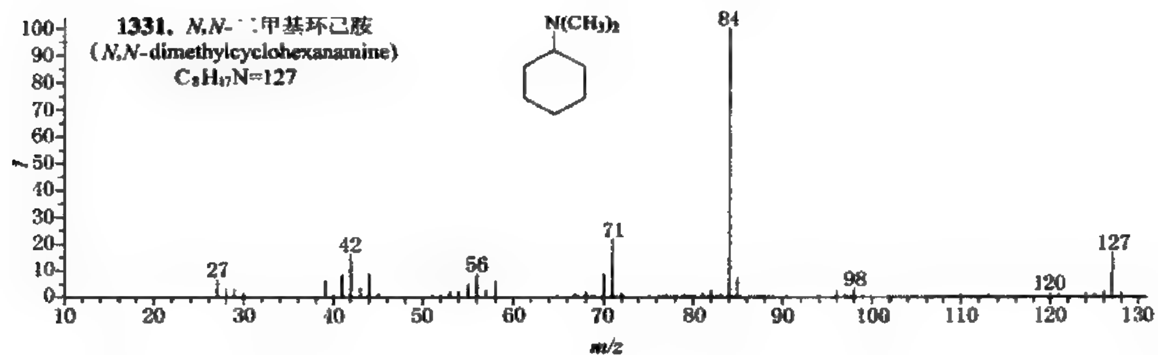
（6）邻羟基环己胺（1333）的裂解同环己胺，但可得到离子$m/z$ 56和再加16u的离子$m/z$ 72。

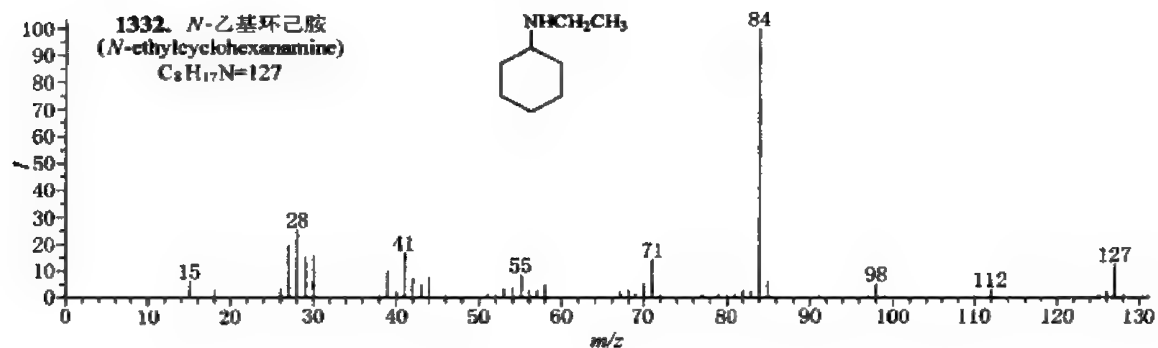
（7）邻氨基环己胺（1334）的基本裂解仍然同上，但增加了$M-NH_3$离子及该离子再进行RDA裂解失去乙烯的离子。间环己二胺（1335）的裂解基本如此，但离子$m/z$ 43增强，这个离子可来自失氨后进行RDA裂解生成了$CH_2{=}CH\overset{+}{N}H_2$结构。

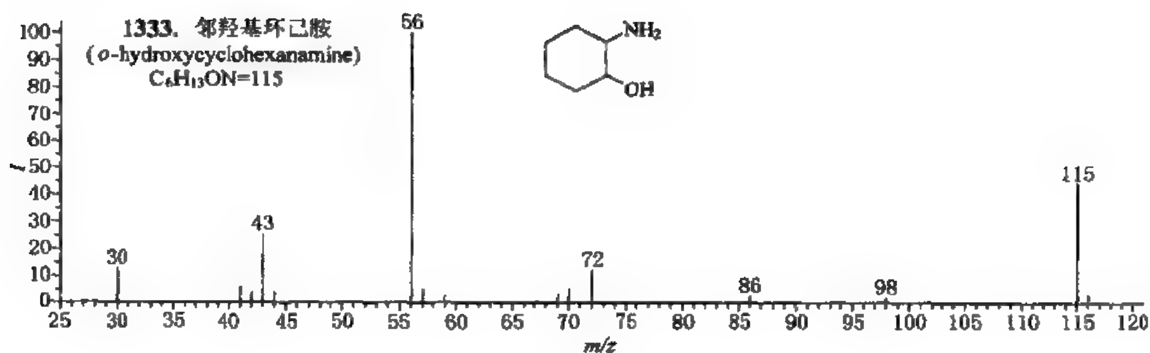


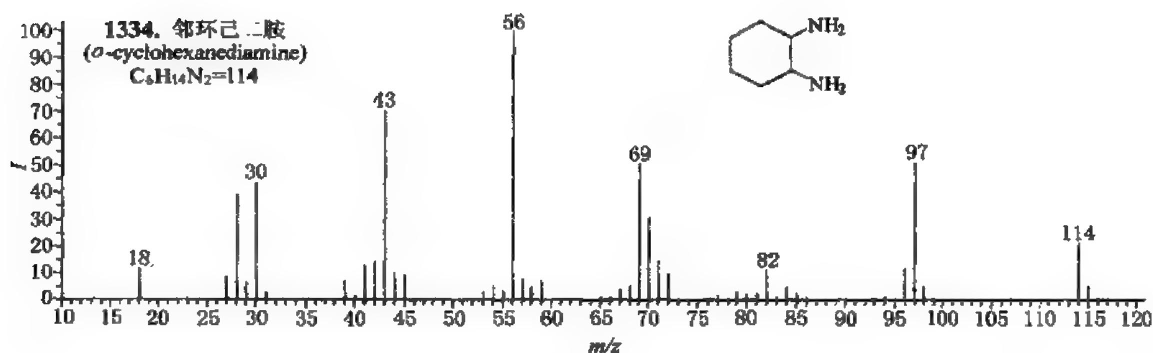

1329. 1-甲基环戊胺
(1-methylcyclopentanamine)
$C_6H_{13}N$=99
$CH_3$ $NH_2$
m/z
I

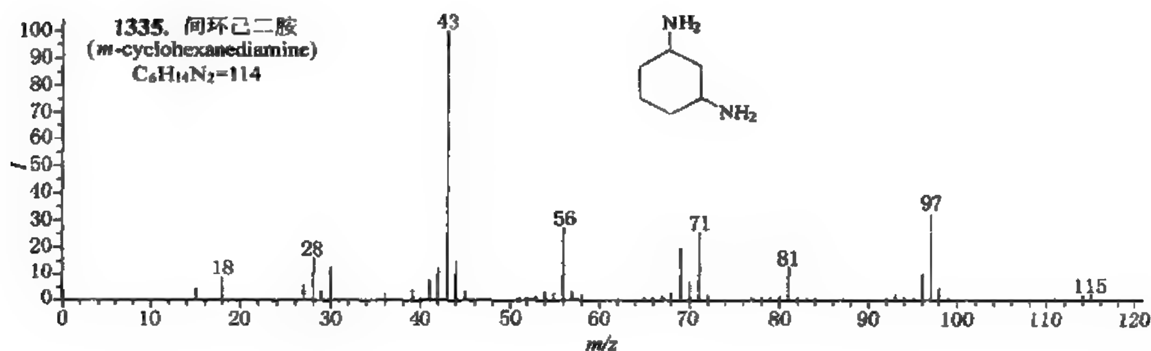

1330. 环己胺
(cyclohexanamine)
$C_6H_{13}N$=99
$NH_2$
m/z
I


1331. N,N-二甲基环己胺
(N,N-dimethylcyclohexanamine)
$C_8H_{17}N$=127
$N(CH_3)_2$
m/z
I


1332. N-乙基环己胺
(N-ethylcyclohexanamine)
$C_8H_{17}N$=127
$NHCH_2CH_3$
m/z
I




## 七、芳香胺类

(1) 苯胺（1336）的裂解途径是 $M-CNH-H-C_2H_2$。

(2) 单甲基苯胺类（1337～1339）的 M－H 离子很强，M－H 离子也能失去 CNH。

(3) 二甲基（1340～1345）和多甲基（1346～1348）苯胺类的 M－H 离子也很强，而 $M-CH_3$ 离子更强。

(4) 乙基苯胺类（1349～1351）的 $M-CH_3$ 离子更强，分子离子比甲基苯胺类的要弱得多。

(5) 羟基苯胺类（1352～1354）的主要裂解途径是 $M-CO-H-C_2H_2$。

(6) 邻、对位单甲氧基苯胺类（1355，1357）的裂解途径是 $M-CH_3-CO$，间位取代者（1356）的主要裂解是 $M-CHO$ 和 $M-CH_2O$。二甲氧基苯胺类（1358，1359）的裂解途径是 $M-CH_3-CO-CH_3-CO$。三甲氧基取代物（1360）的裂解途径是 $M-CH_3-CO-CH_3$ 和 $M-CH_3-CO-CH_2O$。

(7) 甲基和羟基二取代的苯胺类（1361～1366），裂解途径都是 $M-H-CO$ 和 $M-NH_3-CO-H$。

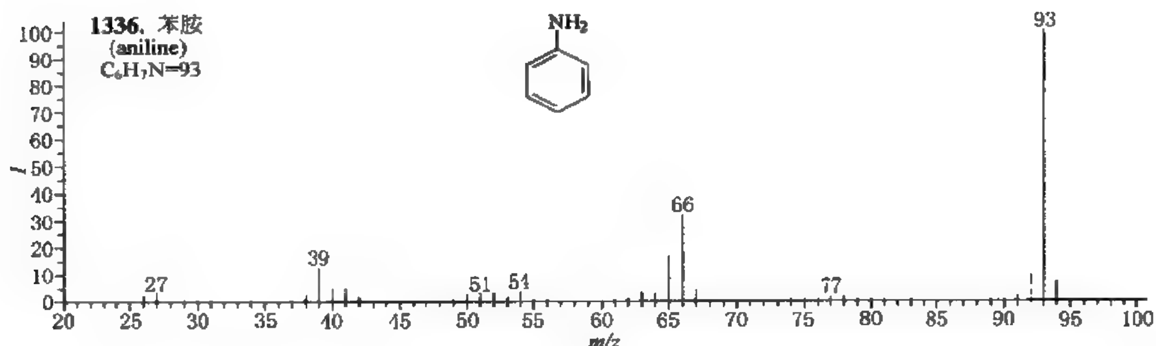
(8) 乙酰基苯胺类（1367～1369）的裂解途径都是 $M-CH_3-CO-CNH$。

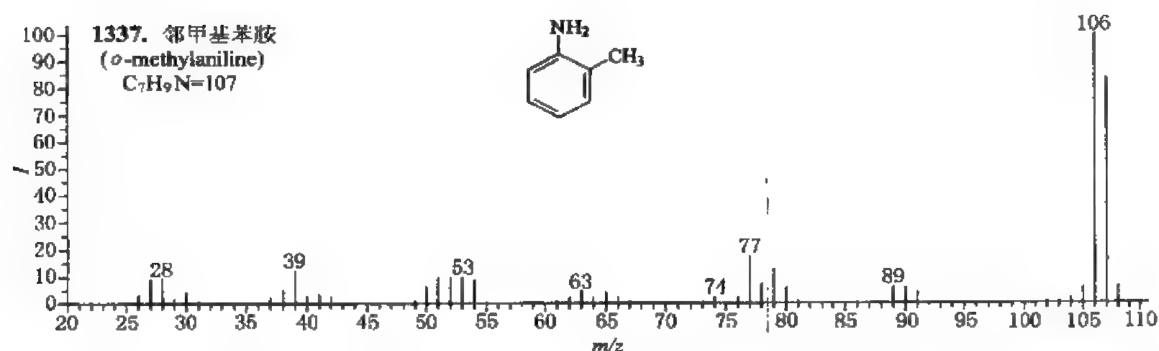
(9) 亚甲二氧基苯胺（1370）的裂解途径是 $M-CHO-CO-H-CNH$。

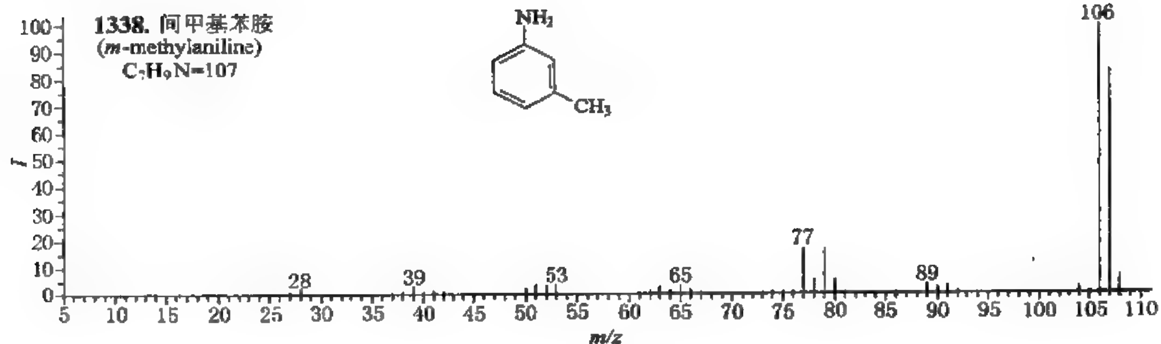
(10) 氟代苯胺类（1371～1373）的主裂解是 $M-CNH-H$。氯和碘代苯胺类（1374～1379）的裂解途径是 $M-X-CNH$。二卤代苯胺类（1380～1388）的裂解途径是 $M-X-HX$ 和 $M-X-CNH$。三氯苯胺类（1389，1390）的裂解也是这样的，三溴苯胺（1391）则只有 $M-Br-HBr$ 裂解。四氯苯胺类（1392，1393）的裂解途径是 $M-Cl-CNH$ 和 $M-Cl-HCl-CNH$。五氟苯胺（1394）的主要裂解途径是 $M-CNH-H-F-F$。

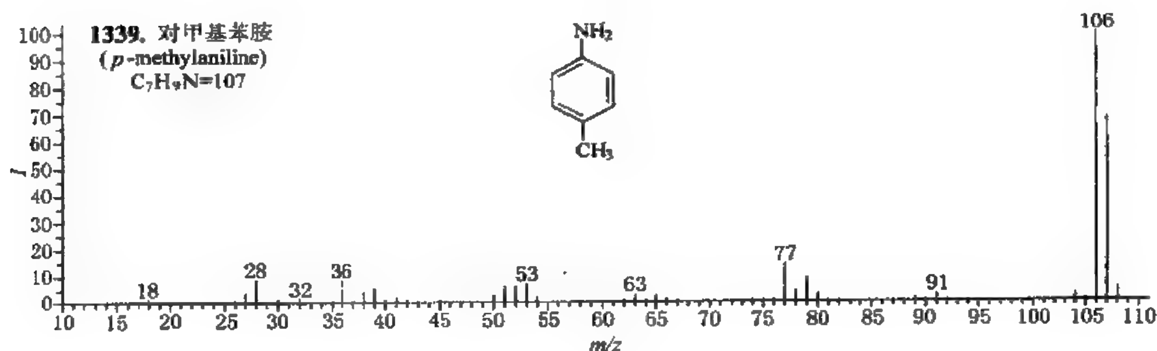
(11) 氨基苄醇类（1395～1397）的主要裂解是失羟基和失甲酰基。

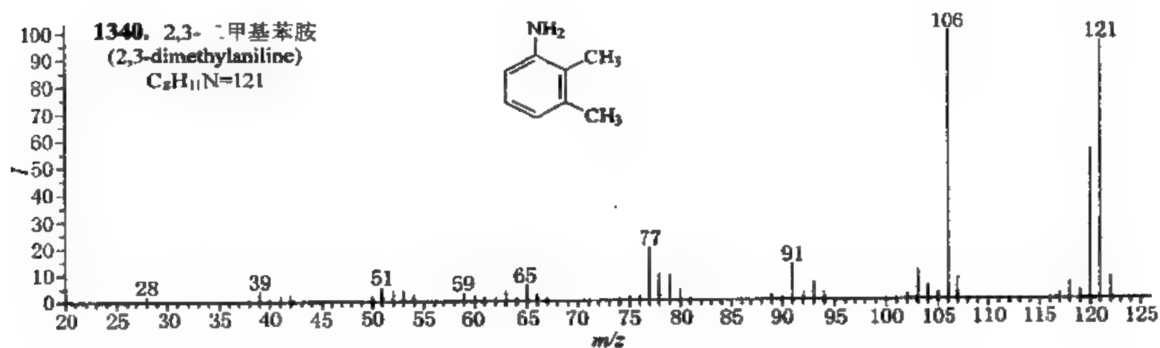
(12) *N*-甲基（1398，1399）和 *N*-甲基及另一甲基取代的苯胺类（1400～1402），都有很强的 $M-H$ 离子，而 *N*-乙基（1403，1404）或更大的 *N*-烷基取代物（1405），则是失去少 1 个亚甲基的烷基。$M-H$ 和 $M-$烷基都是 $\alpha$-裂解的产物。这些化合物的另一重要裂解是直接失去氨烷基得到苯基离子。

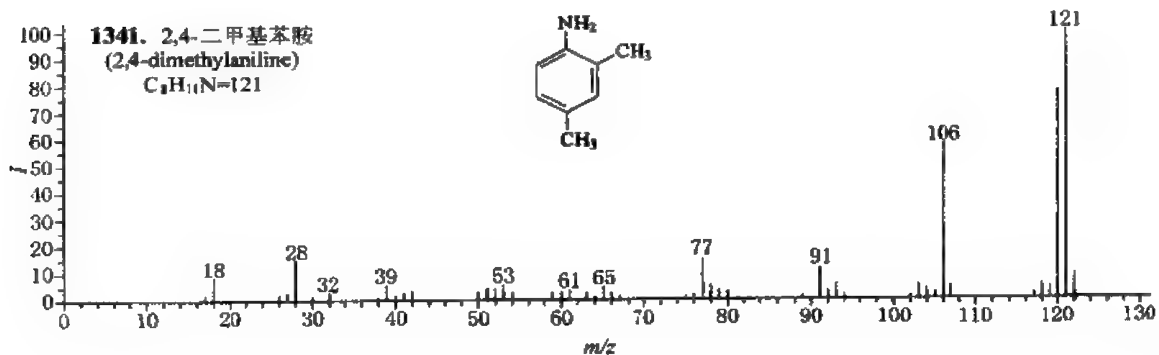


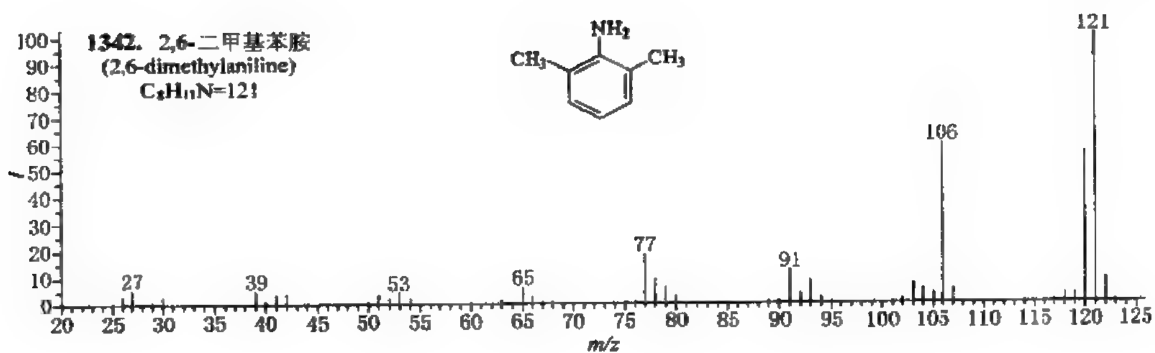




1338. 间甲基苯胺
(m-methylaniline)
$C_7H_9N=107$
NH₂
CH₃
106
77
28
39
53
65
89
I
m/z

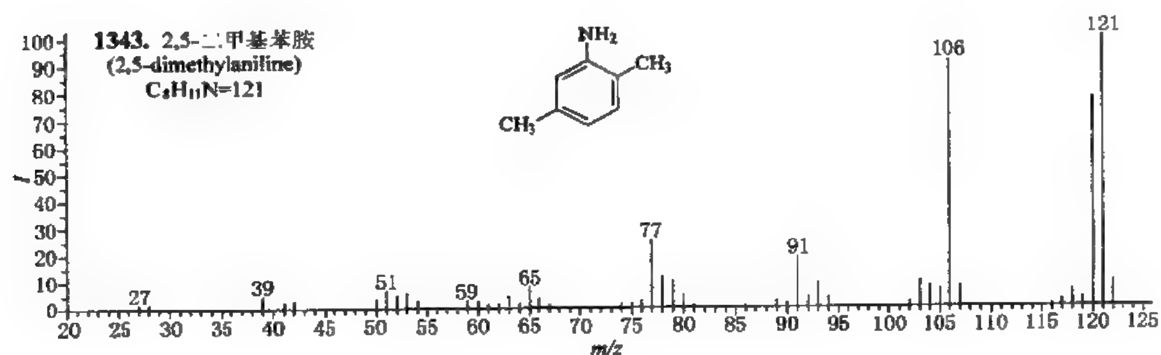

1339. 对甲基苯胺
(p-methylaniline)
$C_7H_9N=107$
NH₂
CH₃
106
77
18
28
32
36
53
63
91
I
m/z


1340. 2,3-二甲基苯胺
(2,3-dimethylaniline)
$C_8H_{11}N=121$
NH₂
CH₃
CH₃
106
121
77
91
28
39
51
59
65
I
m/z

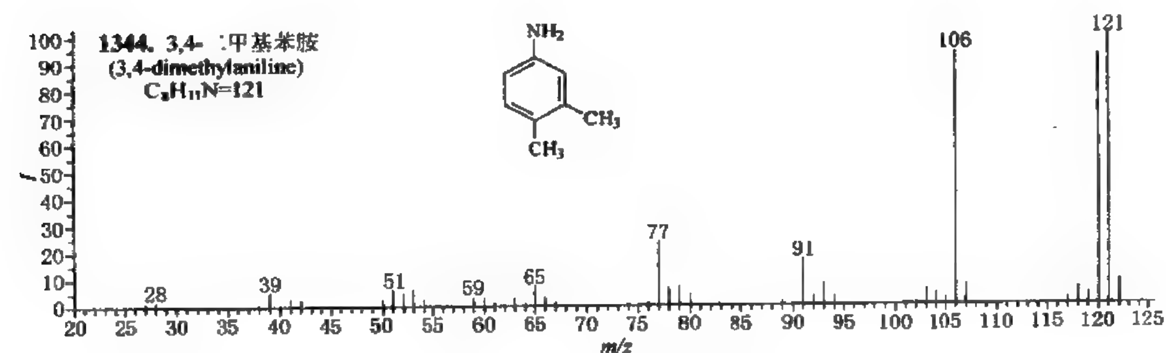

1341. 2,4-二甲基苯胺
(2,4-dimethylaniline)
$C_8H_{11}N=121$
NH₂
CH₃
CH₃
121
106
77
91
18
28
32
39
53
61
65
I
m/z



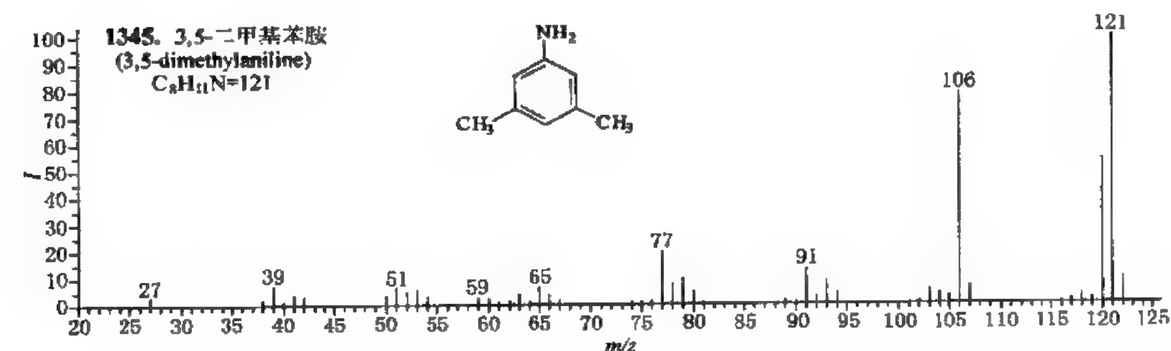
1342. 2,6-二甲基苯胺
(2,6-dimethylaniline)
C8H11N=121
NH2
CH3
CH3
121
106
77
91
27
39
53
65
I
m/z

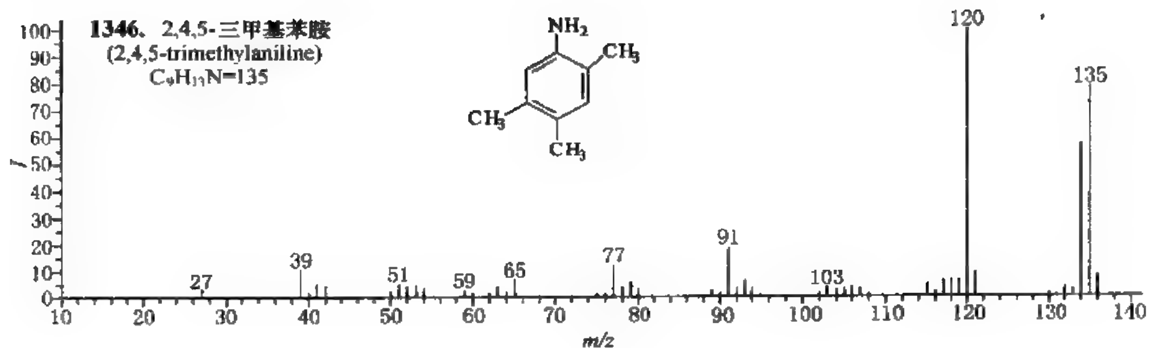
1343. 2,5-二甲基苯胺
(2,5-dimethylaniline)
C8H11N=121
NH2
CH3
CH3
121
106
77
91
27
39
51
59
65
I
m/z

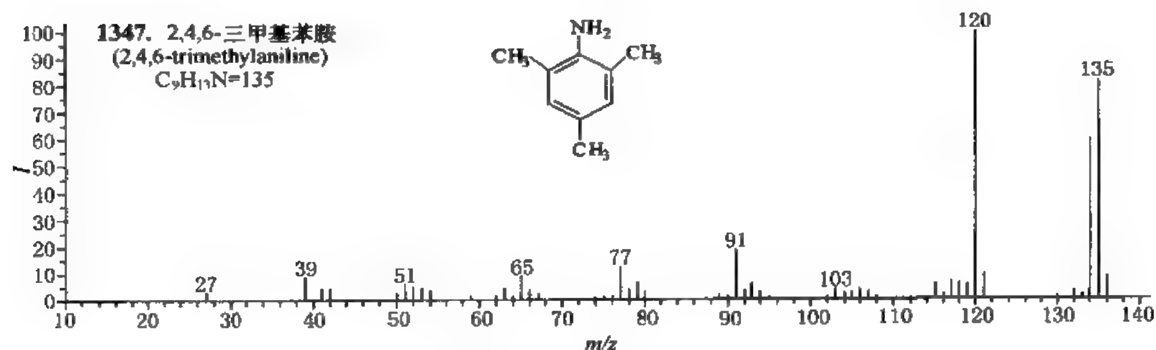
1344. 3,4-二甲基苯胺
(3,4-dimethylaniline)
C8H11N=121
NH2
CH3
CH3
121
106
77
91
28
39
51
59
65
I
m/z

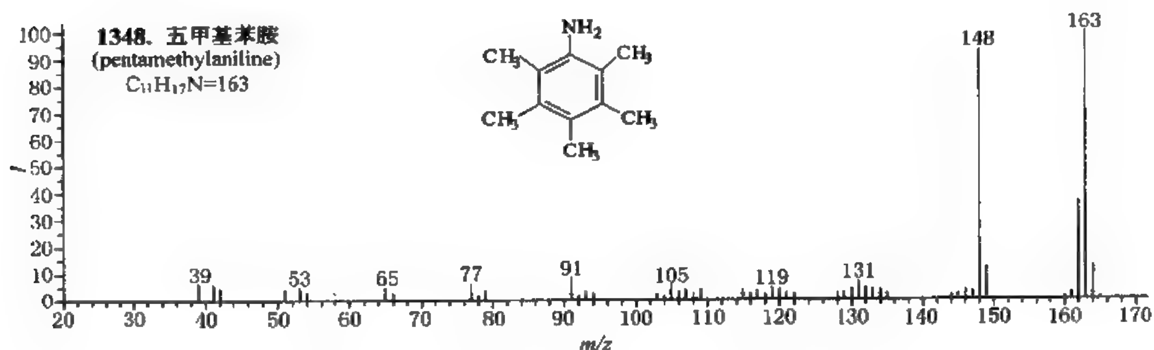
1345. 3,5-二甲基苯胺
(3,5-dimethylaniline)
C8H11N=121
NH2
CH3
CH3
121
106
77
91
27
39
51
59
65
I
m/z



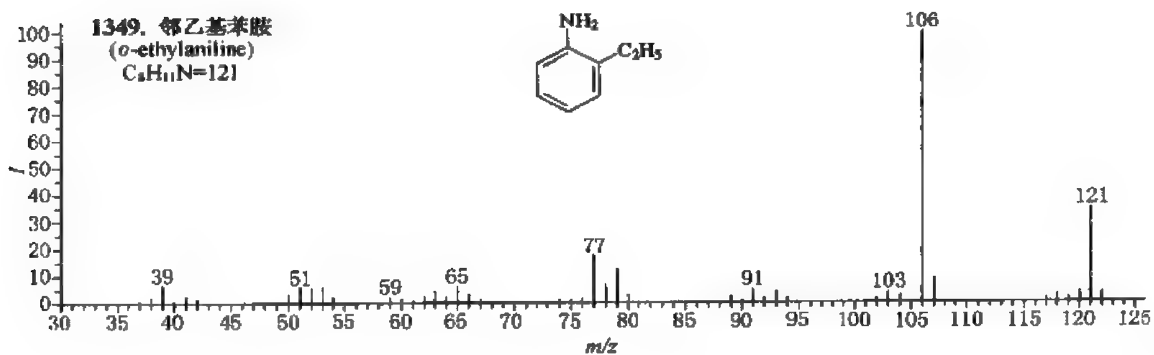
1346. 2,4,5-三甲基苯胺
(2,4,5-trimethylaniline)
$C_9H_{13}N=135$
NH₂
CH₃
CH₃
CH₃
120
135
27
39
51
59
65
77
91
103
I
m/z

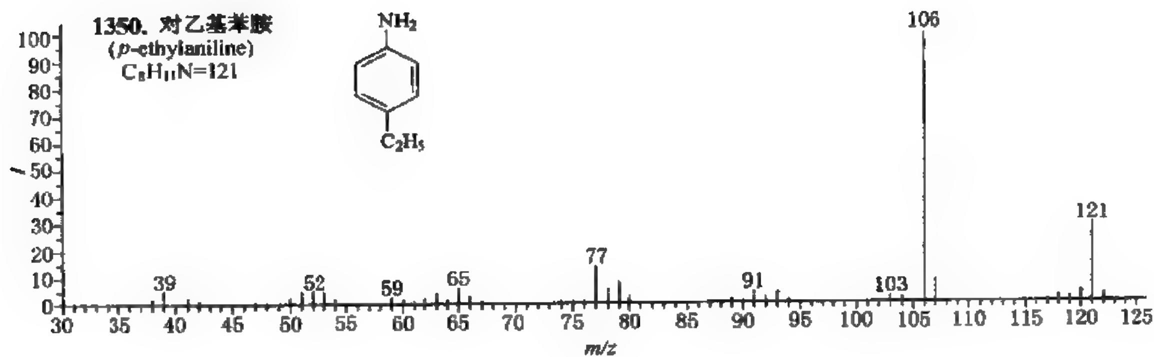
1347. 2,4,6-三甲基苯胺
(2,4,6-trimethylaniline)
$C_9H_{13}N=135$
NH₂
CH₃
CH₃
CH₃
120
135
27
39
51
65
77
91
103
I
m/z

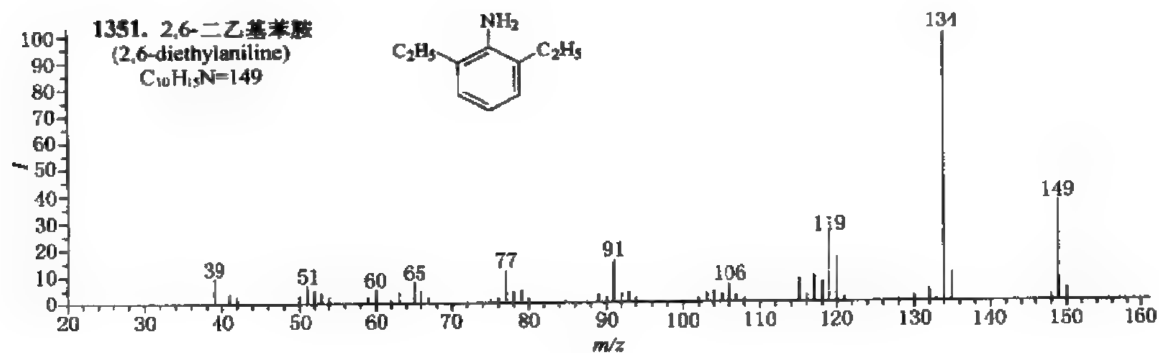



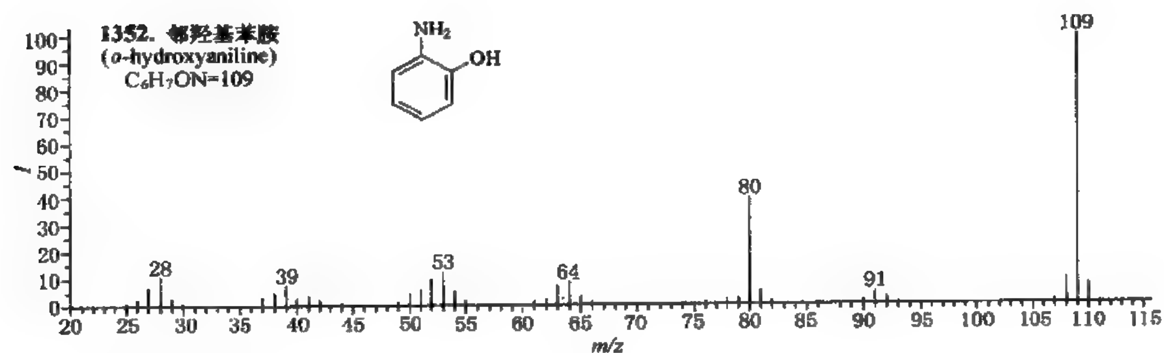
1348. 五甲基苯胺
(pentamethylaniline)
$C_{11}H_{17}N=163$
NH₂
CH₃
CH₃
CH₃
CH₃
CH₃
148
163
39
53
65
77
91
105
119
131
I
m/z

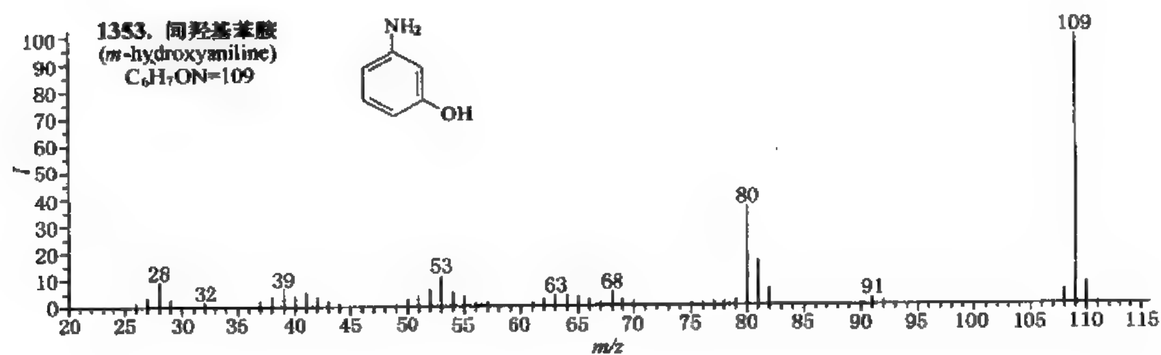



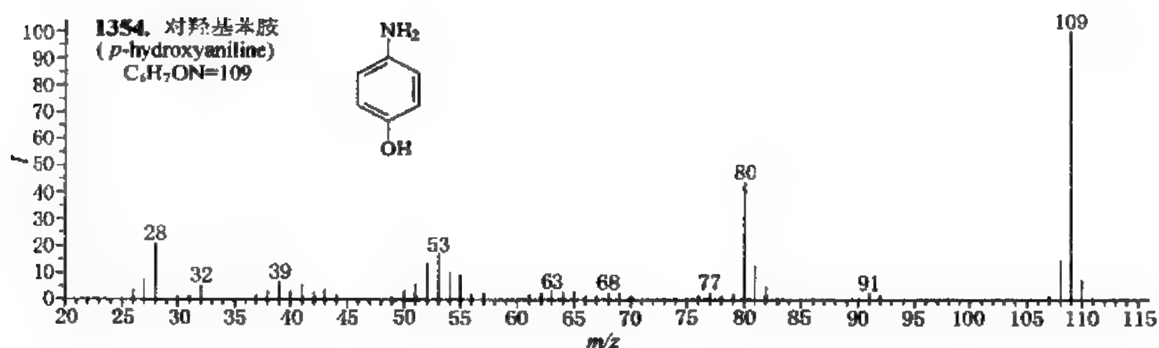
1349. 邻乙基苯胺
(o-ethylaniline)
$C_8H_{11}N=121$
NH₂
C₂H₅
106
121
39
51
59
65
77
91
103
I
m/z

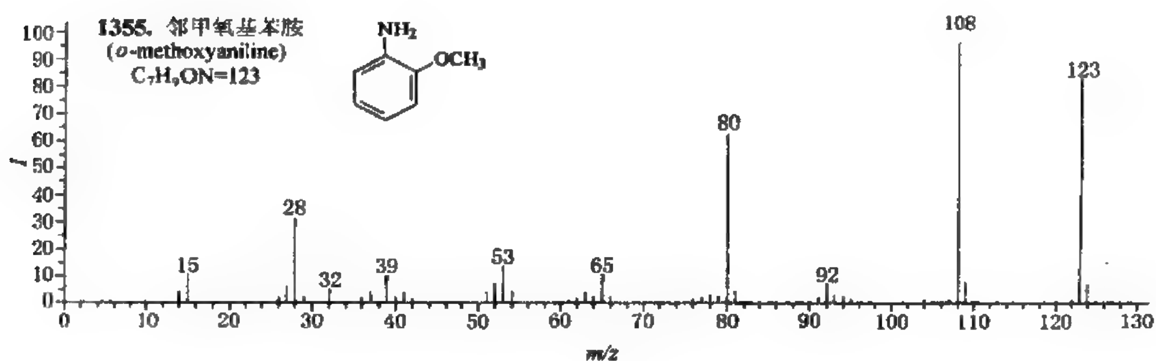

1350. 对乙基苯胺
(p-ethylaniline)
C8H11N=121
NH2
C2H5
106
121
77
91
103
65
59
52
39
I
m/z

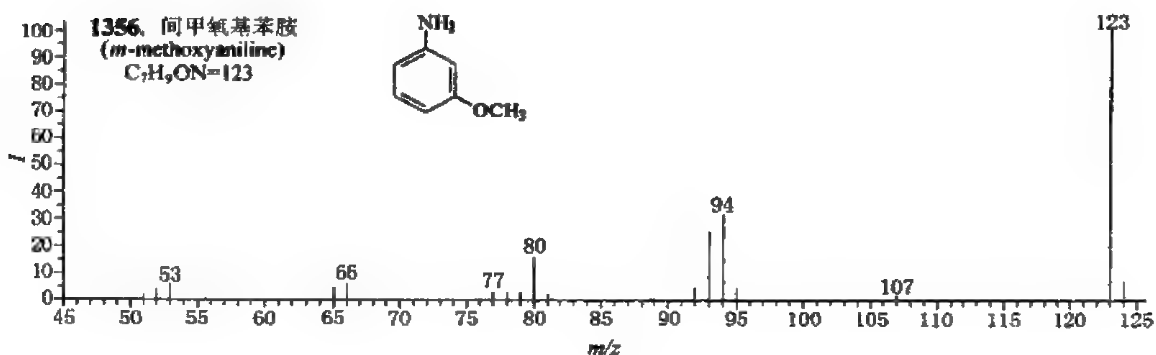

1351. 2,6-二乙基苯胺
(2,6-diethylaniline)
C10H15N=149
NH2
C2H5
C2H5
134
149
119
91
77
106
39
51
60
65
I
m/z

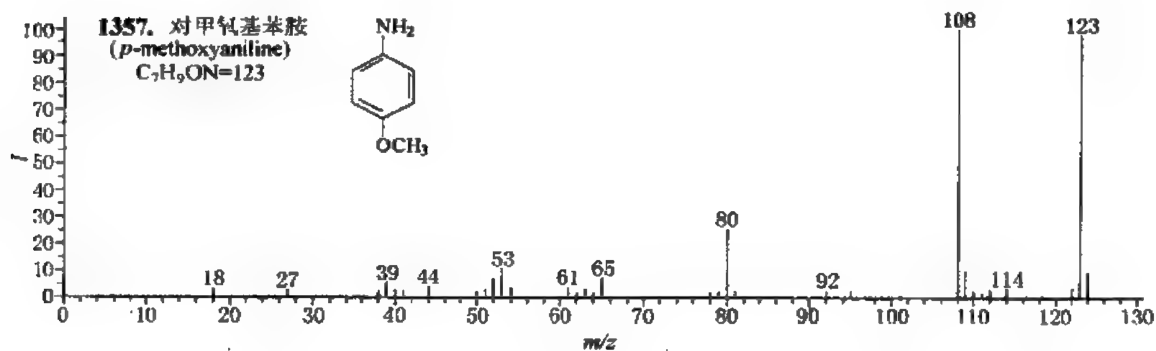

1352. 邻羟基苯胺
(o-hydroxyaniline)
C6H7ON=109
NH2
OH
109
80
53
64
28
39
91
I
m/z

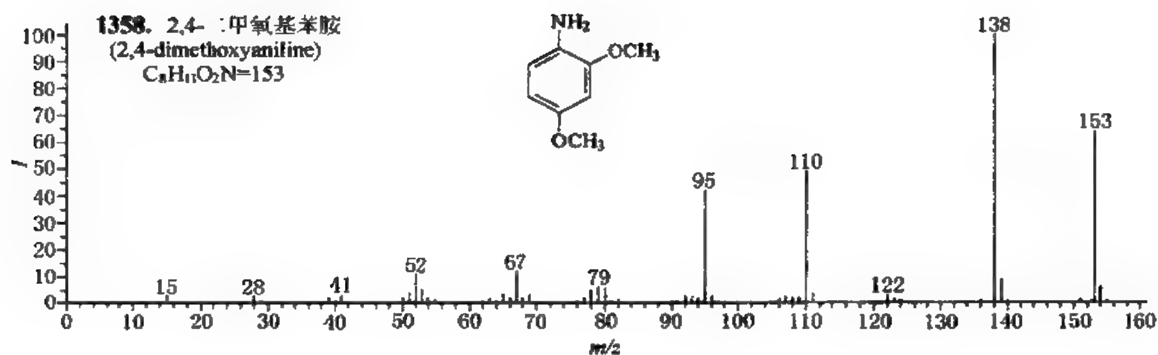

1353. 间羟基苯胺
(m-hydroxyaniline)
C6H7ON=109
NH2
OH
109
80
53
63
68
28
32
39
91
I
m/z

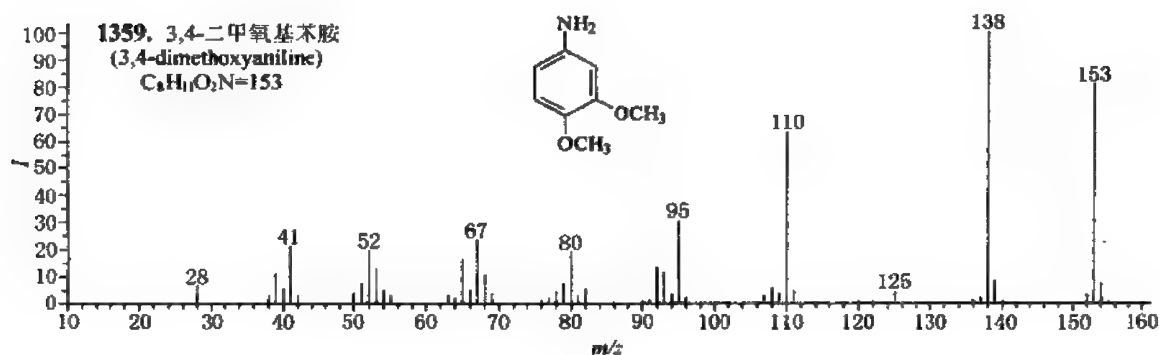

1354. 对羟基苯胺
(p-hydroxyaniline)
C6H7ON=109
NH2
OH
109
80
28
32
39
53
63
68
77
91
I
m/z

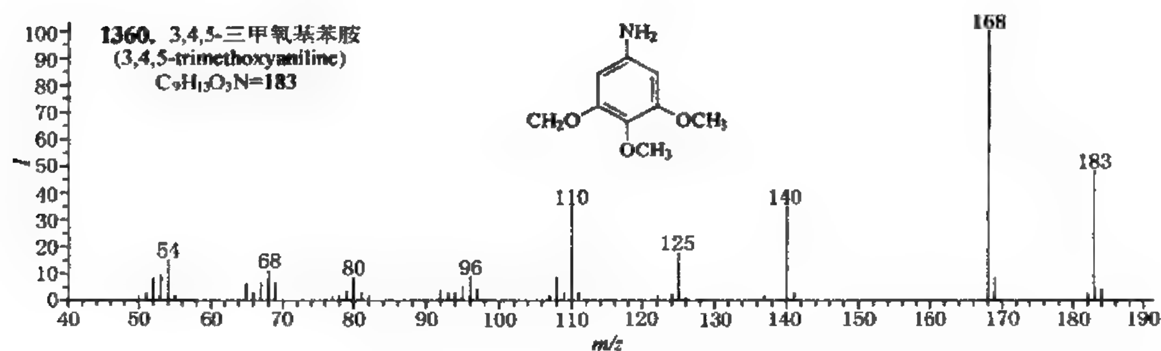

1355. 邻甲氧基苯胺
(o-methoxyaniline)
C7H9ON=123
NH2
OCH3
108
123
80
28
15
32
39
53
65
92
I
m/z

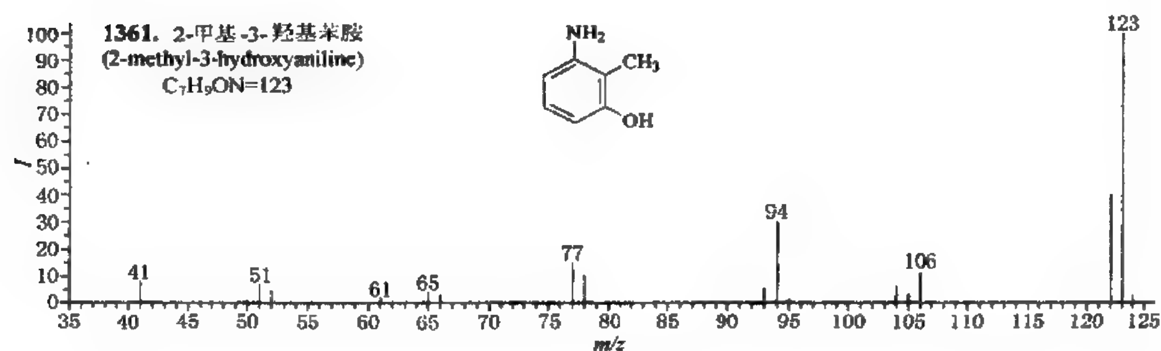

1356. 间甲氧基苯胺
(m-methoxyaniline)
C7H9ON=123
NH2
OCH3
123
94
80
53
66
77
107
I
m/z

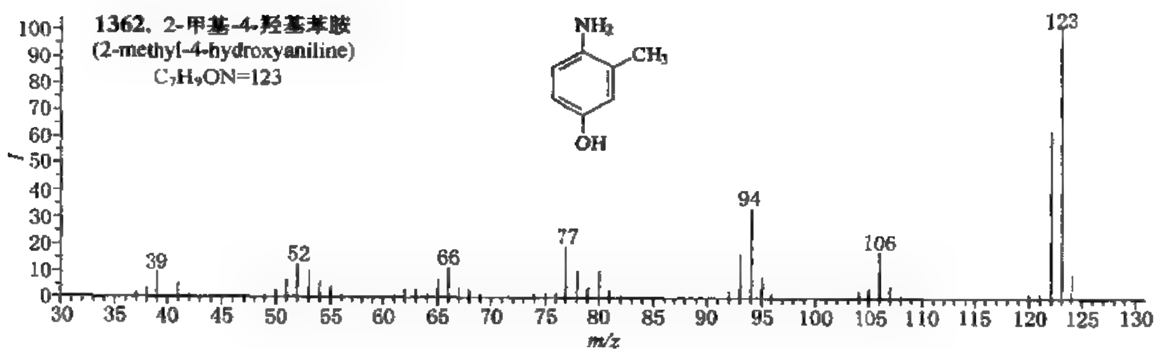

1357. 对甲氧基苯胺
(p-methoxyaniline)
C7H9ON=123
NH2
OCH3
108
123
80
18
27
39
44
53
61
65
92
114
I
m/z

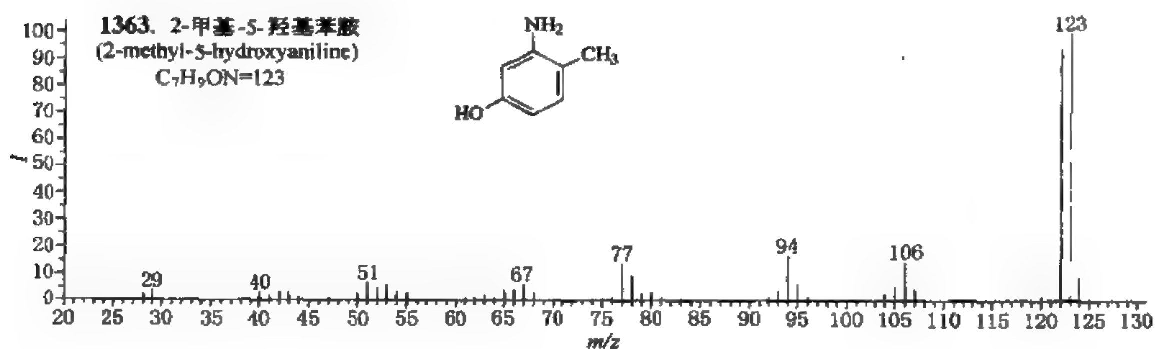

1358. 2,4-二甲氧基苯胺
(2,4-dimethoxyaniline)
$C_8H_{11}O_2N$=153
$NH_2$
$OCH_3$
$OCH_3$
138
153
110
95
52
67
79
15
28
41
122
I
m/z

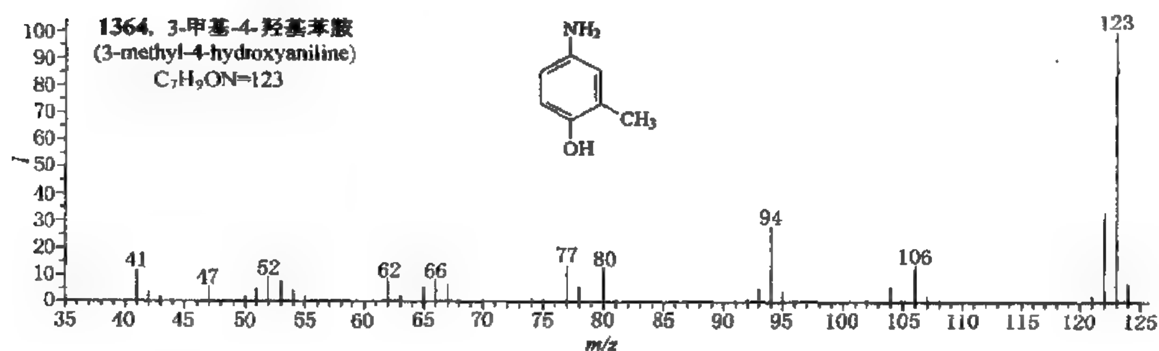

1359. 3,4-二甲氧基苯胺
(3,4-dimethoxyaniline)
$C_8H_{11}O_2N$=153
$NH_2$
$OCH_3$
$OCH_3$
138
153
110
95
67
41
52
80
28
125
I
m/z

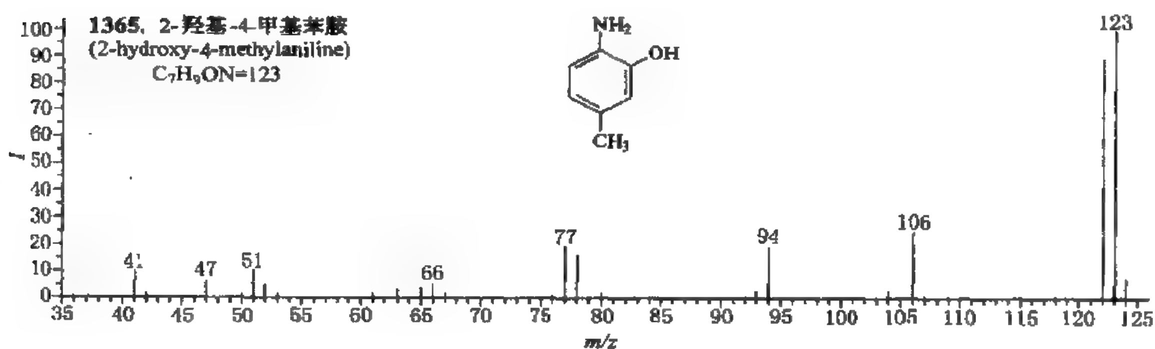

1360. 3,4,5-三甲氧基苯胺
(3,4,5-trimethoxyaniline)
$C_9H_{13}O_3N$=183
$NH_2$
$CH_3O$
$OCH_3$
$OCH_3$
168
183
110
140
125
54
68
80
96
I
m/z

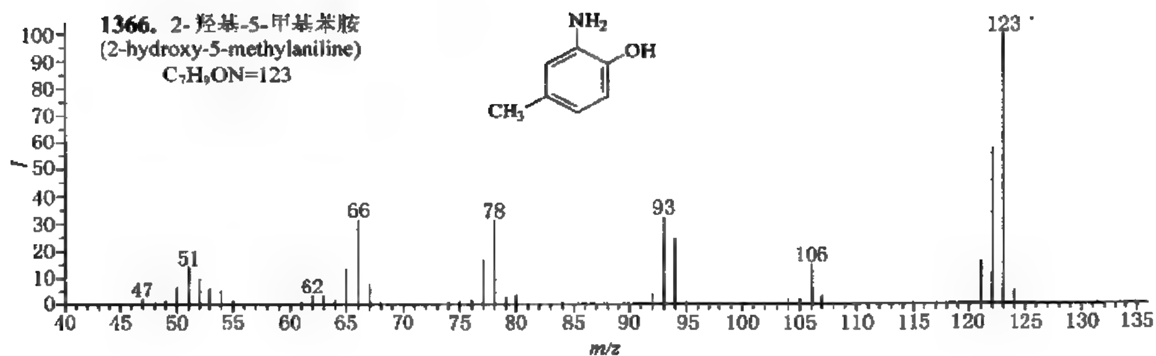

1361. 2-甲基-3-羟基苯胺
(2-methyl-3-hydroxyaniline)
$C_7H_9ON$=123
$NH_2$
$CH_3$
OH
123
94
77
106
41
51
61
65
I
m/z

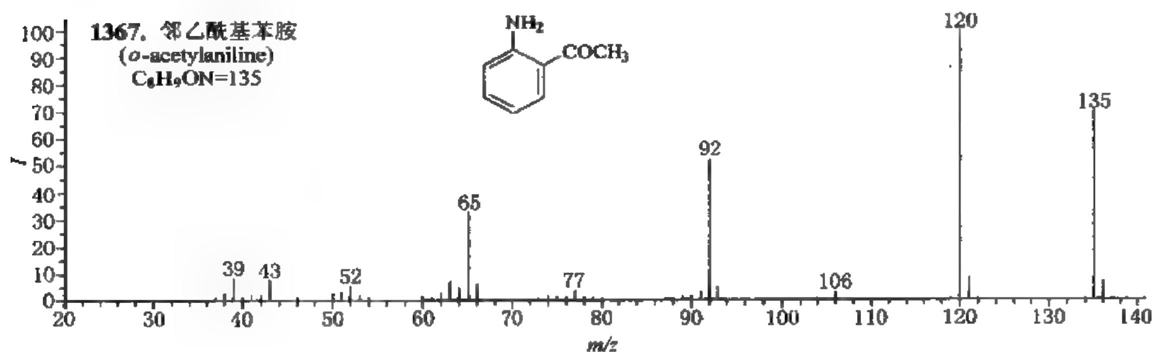

1362. 2-甲基-4-羟基苯胺
(2-methyl-4-hydroxyaniline)
C7H9ON=123
NH2
CH3
OH
123
94
77
106
39
52
66
I
m/z

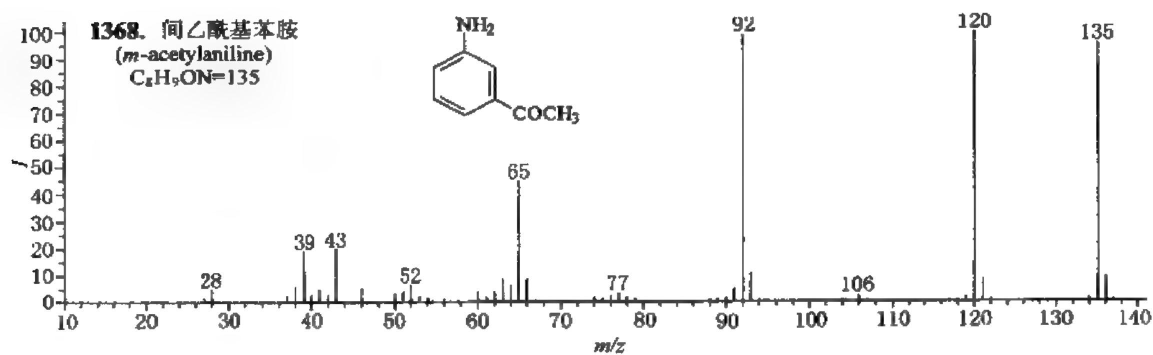

1363. 2-甲基-5-羟基苯胺
(2-methyl-5-hydroxyaniline)
C7H9ON=123
NH2
CH3
HO
123
77
94
106
29
40
51
67
I
m/z

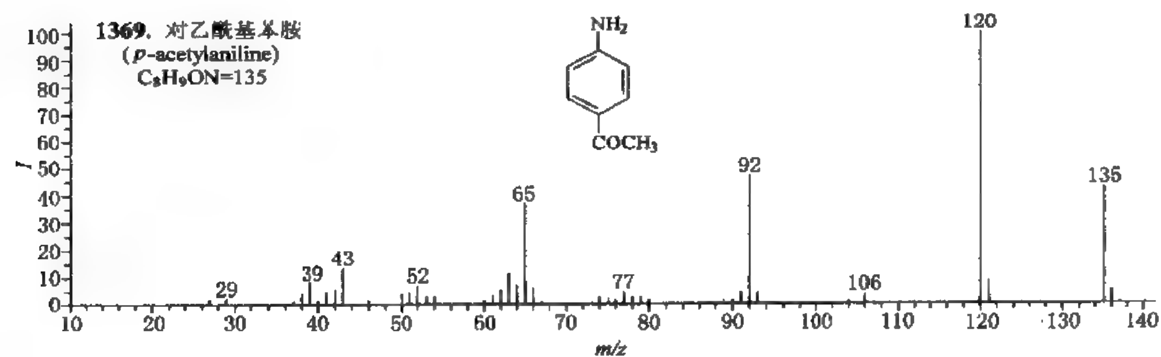

1364. 3-甲基-4-羟基苯胺
(3-methyl-4-hydroxyaniline)
C7H9ON=123
NH2
CH3
OH
123
94
41
47
52
62
66
77
80
106
I
m/z

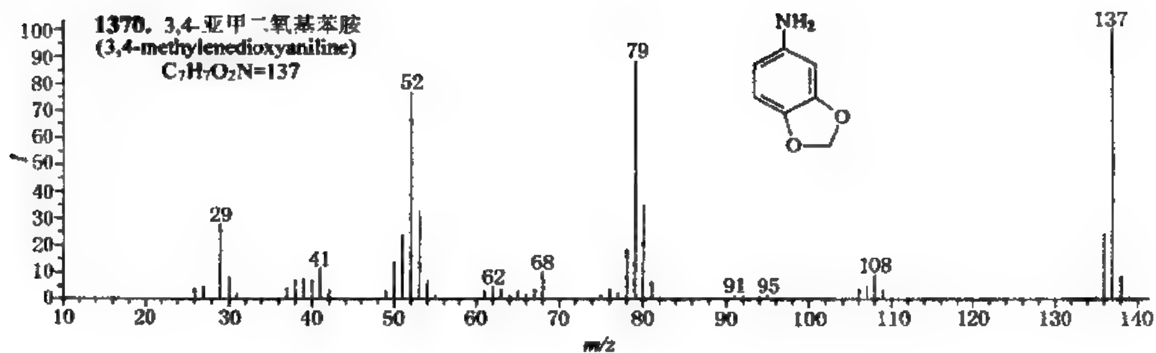

1365. 2-羟基-4-甲基苯胺
(2-hydroxy-4-methylaniline)
C7H9ON=123
NH2
OH
CH3
123
106
77
94
47
51
66
I
m/z

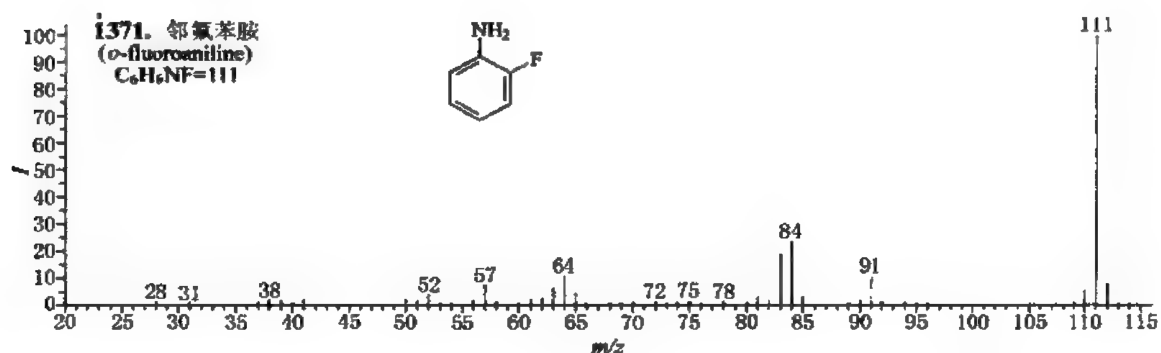

1366. 2-羟基-5-甲基苯胺
(2-hydroxy-5-methylaniline)
C7H9ON=123
NH2
OH
CH3
123
93
78
66
51
47
62
106
I
m/z

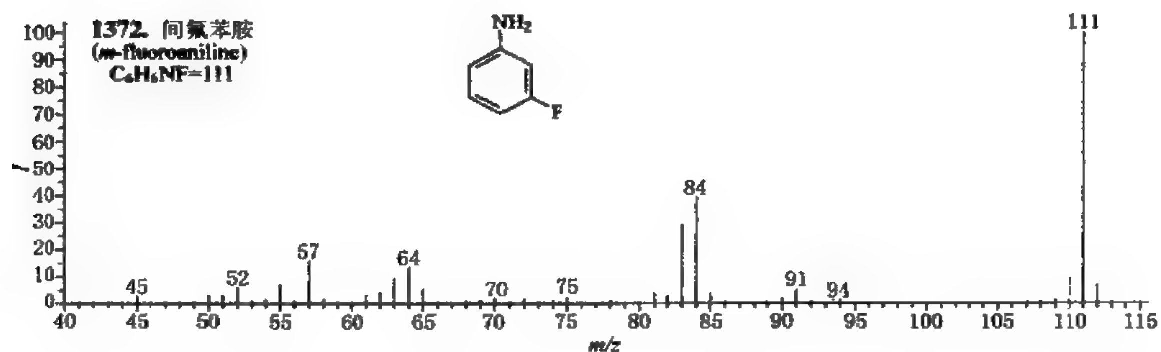

1367. 邻乙酰基苯胺
(o-acetylaniline)
C8H9ON=135
NH2
COCH3
120
135
92
65
39
43
52
77
106
I
m/z

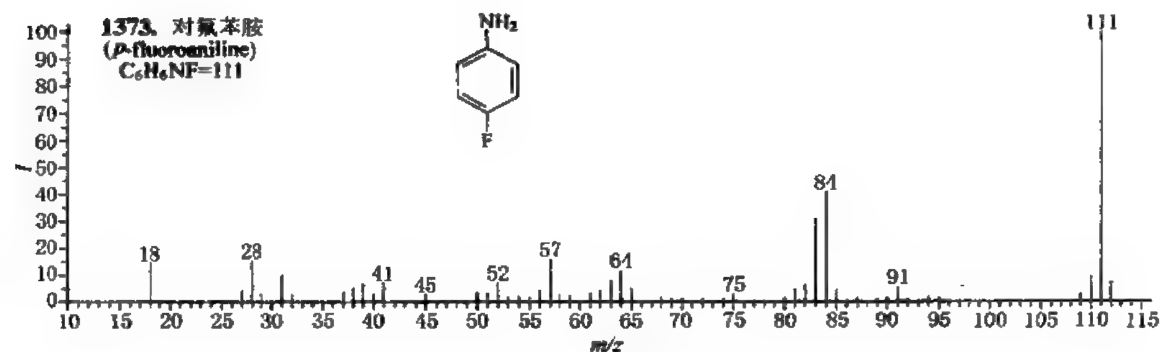

1368. 间乙酰基苯胺
(m-acetylaniline)
C8H9ON=135
NH2
COCH3
92
120
135
65
39
43
28
52
77
106
I
m/z

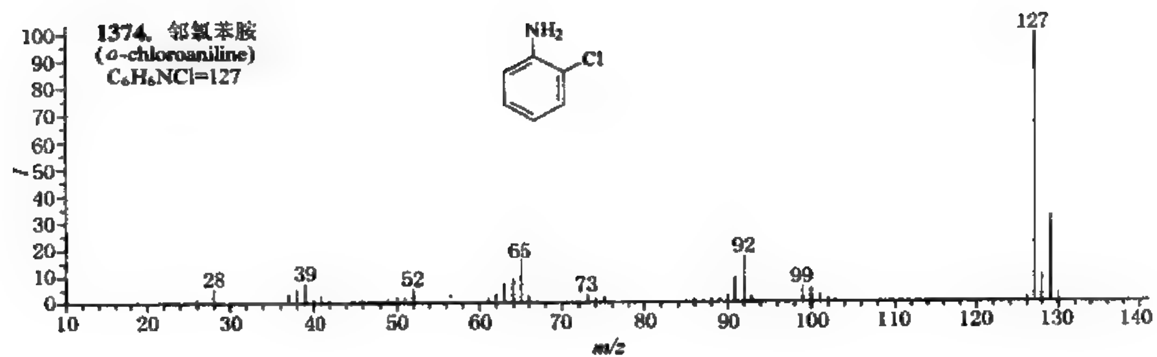

1369. 对乙酰基苯胺
(p-acetylaniline)
C8H9ON=135
NH2
COCH3
120
92
135
65
43
39
29
52
77
106
I
m/z

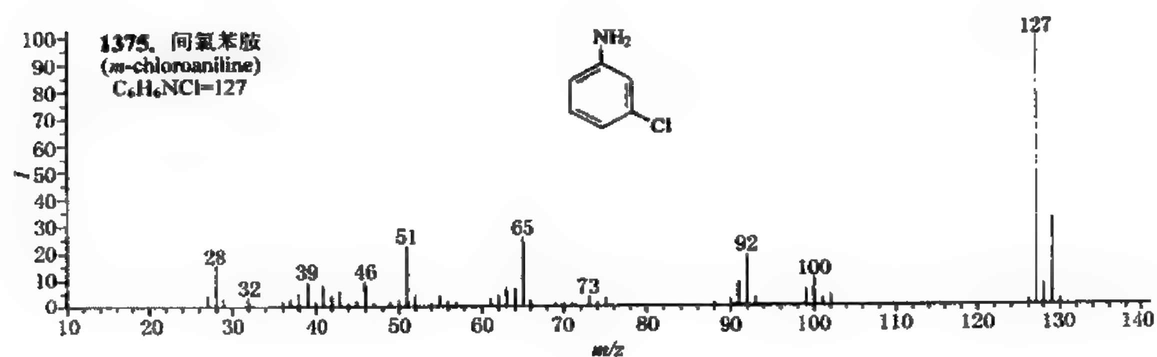

1370. 3,4-亚甲二氧基苯胺
(3,4-methylenedioxyaniline)
$C_7H_7O_2N$=137
NH₂
O
O
137
79
52
29
41
62
68
91
95
108
I
m/z

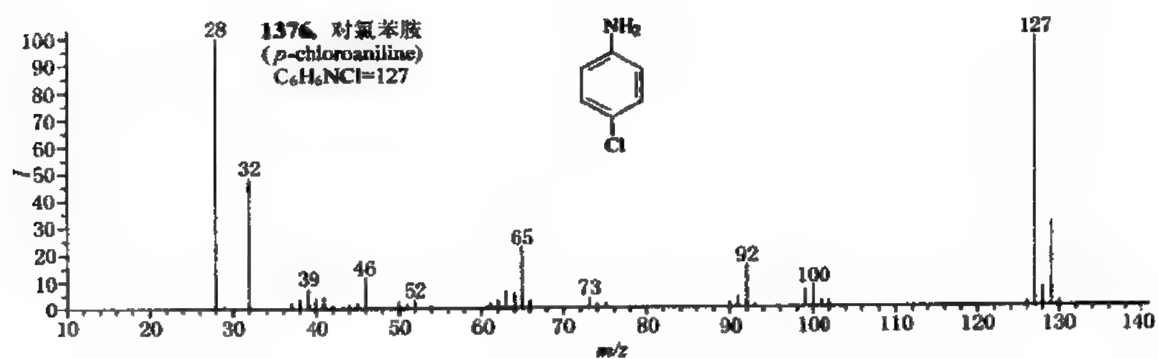

1371. 邻氟苯胺
(o-fluoroaniline)
$C_6H_6NF$=111
NH₂
F
111
84
64
57
52
91
28
31
38
72
75
78
I
m/z

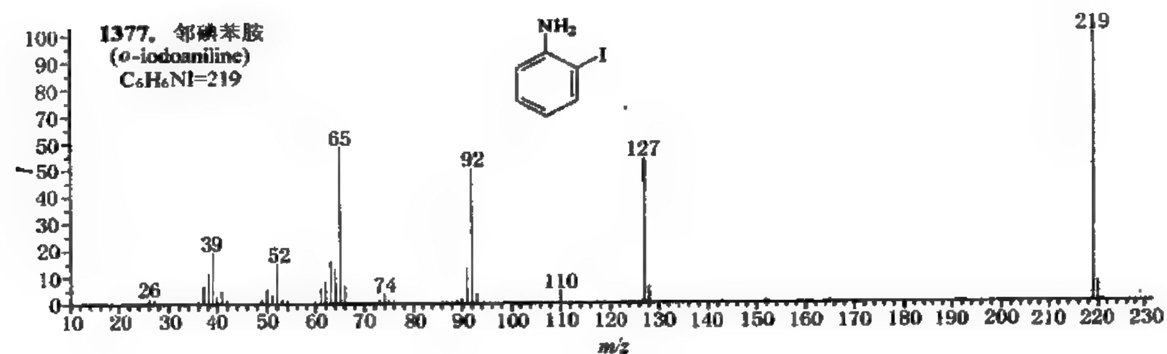

1372. 间氟苯胺
(m-fluoroaniline)
$C_6H_6NF$=111
NH₂
F
111
84
57
64
45
52
70
75
91
94
I
m/z

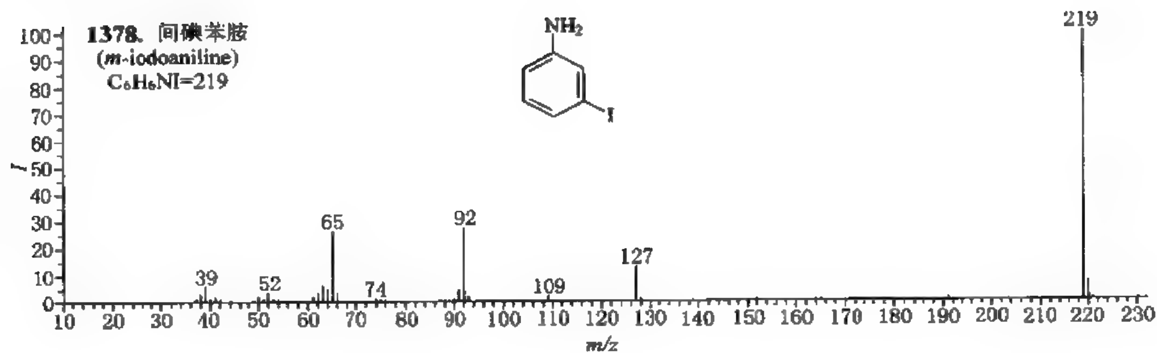

1373. 对氟苯胺
(p-fluoroaniline)
$C_6H_6NF$=111
NH₂
F
111
84
18
28
41
45
52
57
64
75
91
I
m/z

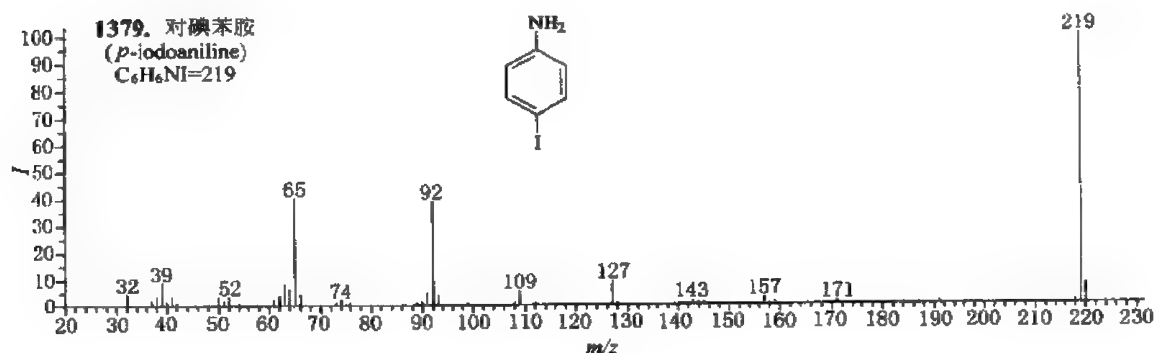

1374. 邻氯苯胺
(o-chloroaniline)
C₆H₆NCl=127
NH₂
Cl
127
92
65
99
39
28
52
73
I
m/z

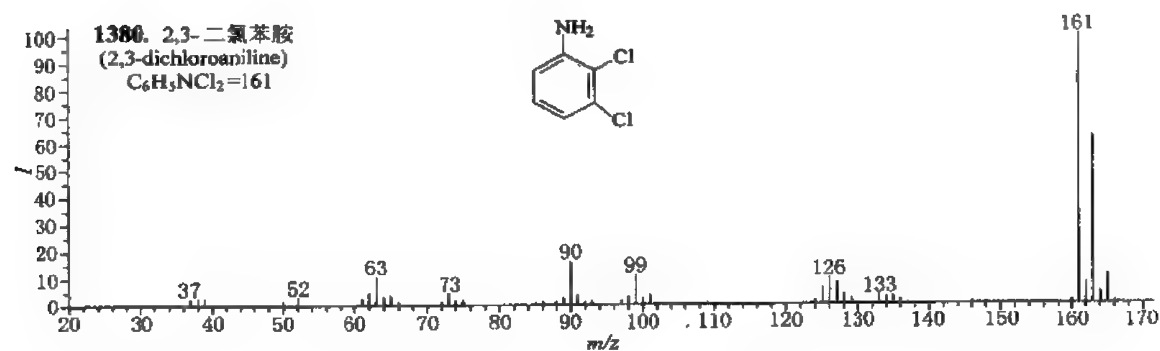

1375. 间氯苯胺
(m-chloroaniline)
C₆H₆NCl=127
NH₂
Cl
127
65
51
92
28
39
46
100
32
73
I
m/z

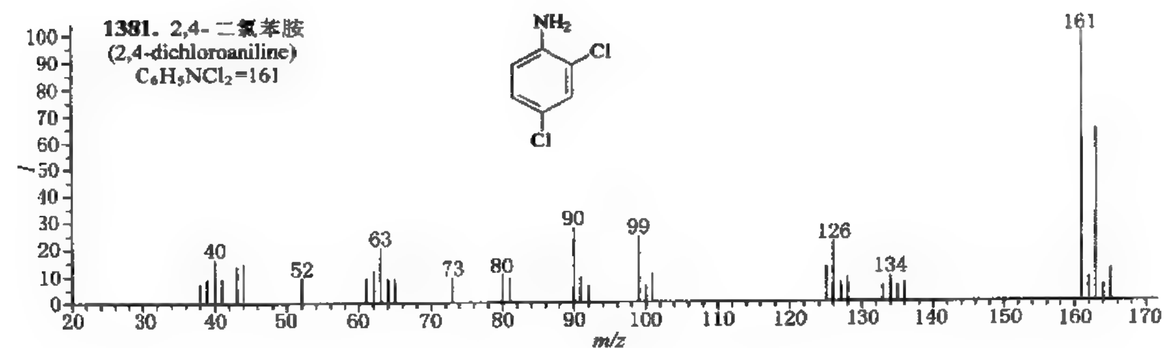

1376. 对氯苯胺
(p-chloroaniline)
C₆H₆NCl=127
NH₂
Cl
28
127
32
65
46
92
39
52
73
100
I
m/z

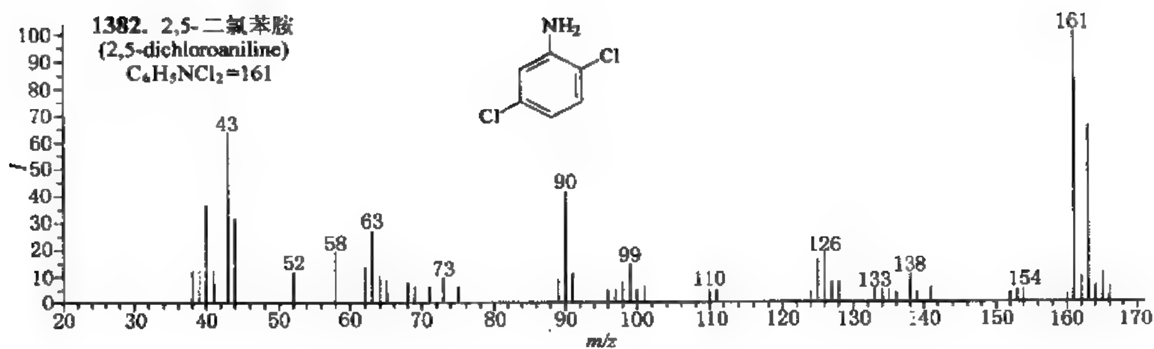

1377. 邻碘苯胺
(o-iodoaniline)
C₆H₆NI=219
NH₂
I
219
65
92
127
39
52
26
74
110
I
m/z

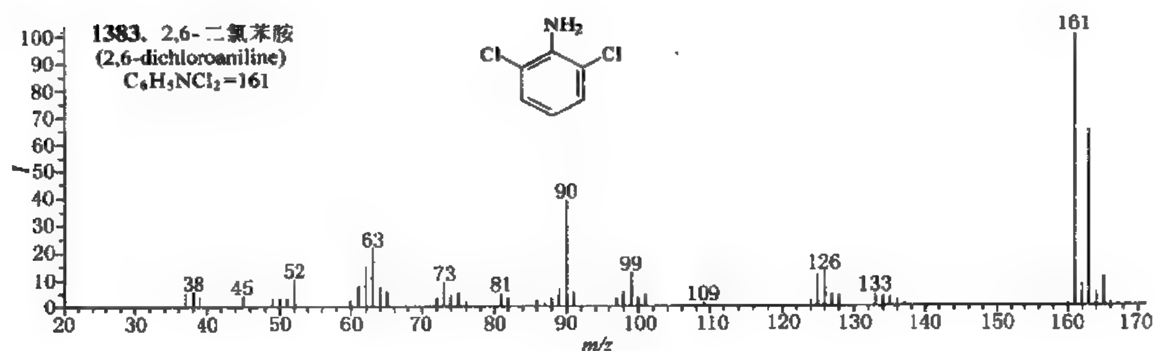

1378. 间碘苯胺
(m-iodoaniline)
$C_6H_6NI=219$
NH2
I
219
65
92
127
39
52
74
109
m/z
I

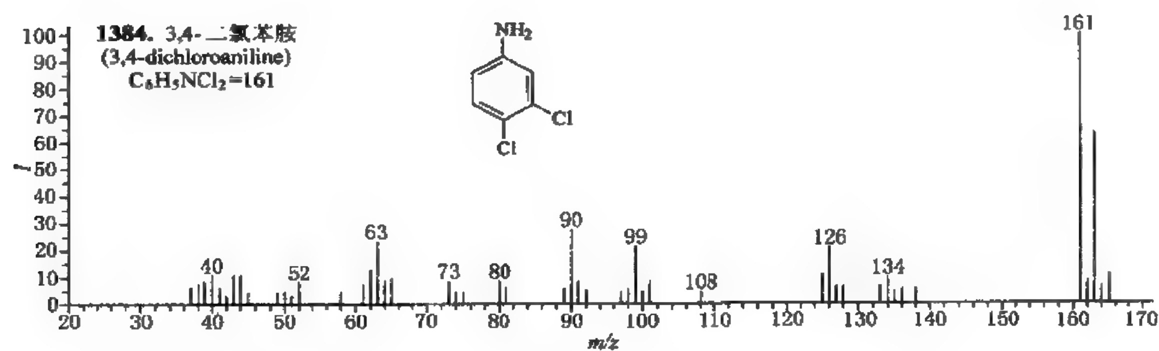

1379. 对碘苯胺
(p-iodoaniline)
$C_6H_6NI=219$
NH2
I
219
65
92
32
39
52
74
109
127
143
157
171
m/z
I

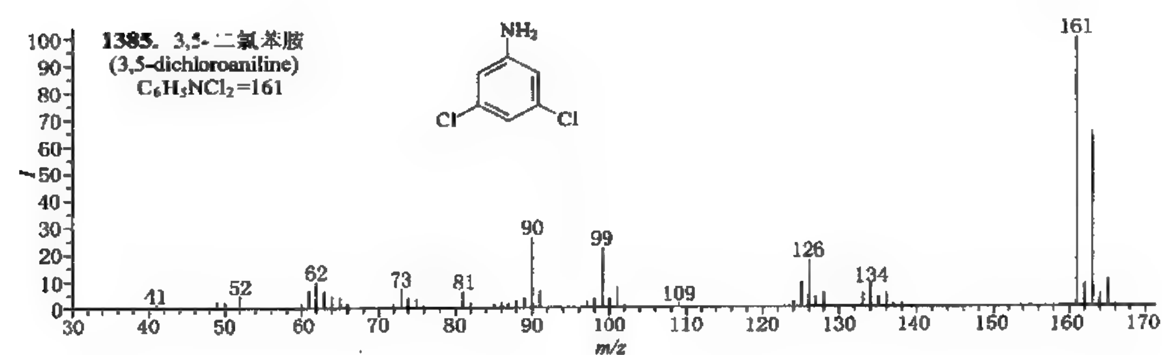

1380. 2,3-二氯苯胺
(2,3-dichloroaniline)
$C_6H_5NCl_2=161$
NH2
Cl
Cl
161
90
99
63
126
133
37
52
73
m/z
I

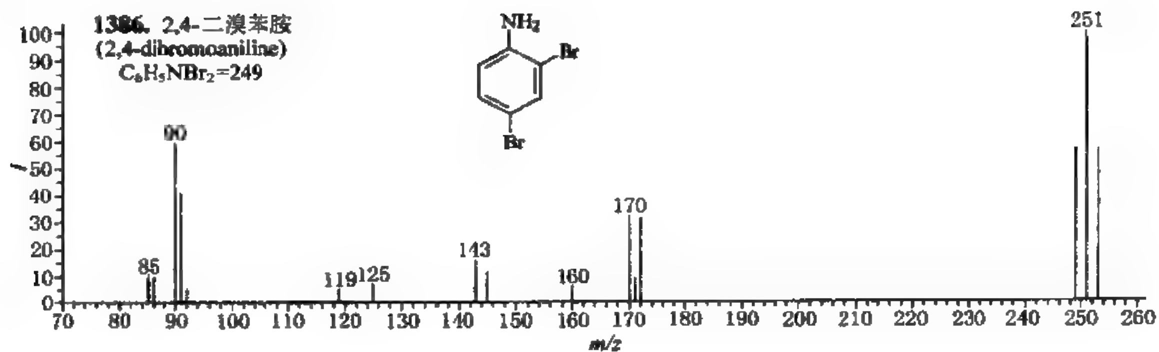

1381. 2,4-二氯苯胺
(2,4-dichloroaniline)
$C_6H_5NCl_2=161$
NH2
Cl
Cl
161
90
99
63
126
40
52
73
80
134
m/z
I

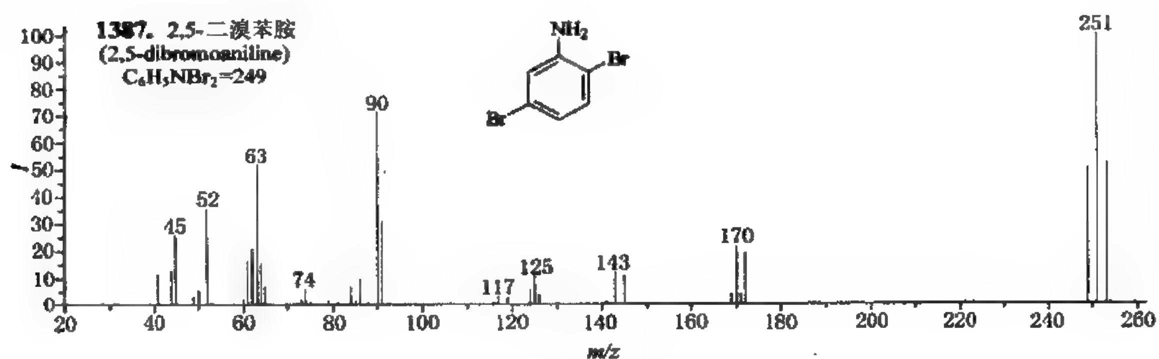

1382. 2,5-二氯苯胺
(2,5-dichloroaniline)
$C_6H_5NCl_2$=161
NH₂
Cl
Cl
161
43
90
63
58
52
73
99
110
126
133
138
154
I
m/z

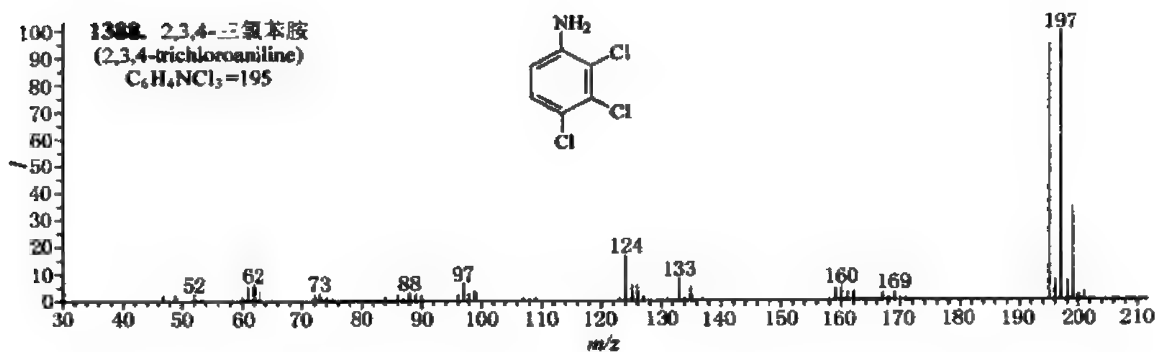

1383. 2,6-二氯苯胺
(2,6-dichloroaniline)
$C_6H_5NCl_2$=161
NH₂
Cl
Cl
161
90
63
52
73
81
38
45
99
109
126
133
I
m/z

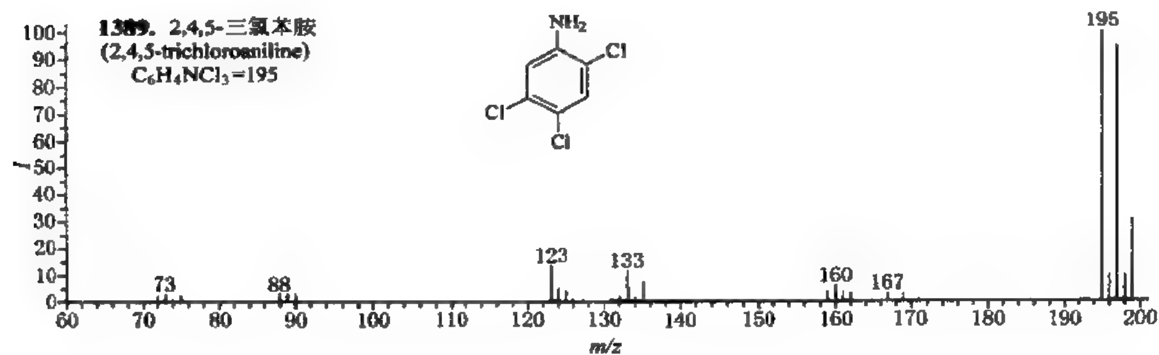

1384. 3,4-二氯苯胺
(3,4-dichloroaniline)
$C_6H_5NCl_2$=161
NH₂
Cl
Cl
161
63
90
99
126
40
52
73
80
108
134
I
m/z

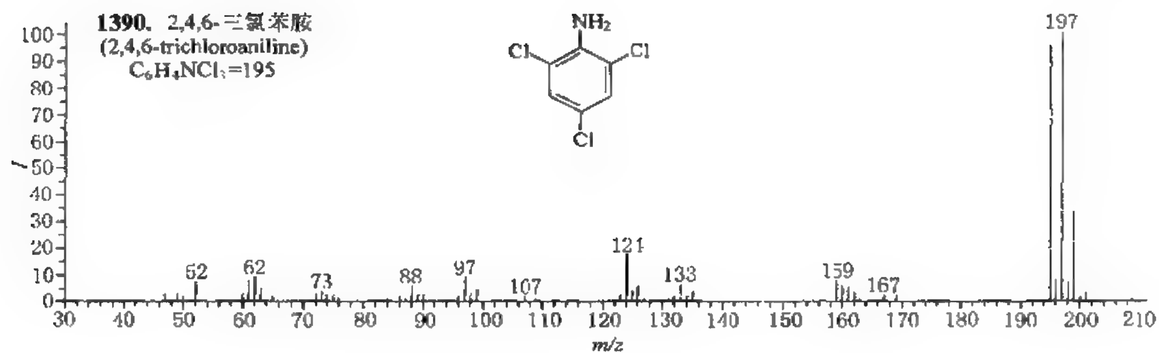

1385. 3,5-二氯苯胺
(3,5-dichloroaniline)
$C_6H_5NCl_2$=161
NH₂
Cl
Cl
161
90
99
126
62
73
81
52
41
109
134
I
m/z


1386. 2,4-二溴苯胺
(2,4-dibromoaniline)
$C_6H_5NBr_2$=249
NH2
Br
Br
I
m/z
251
170
143
160
119
125
90
85

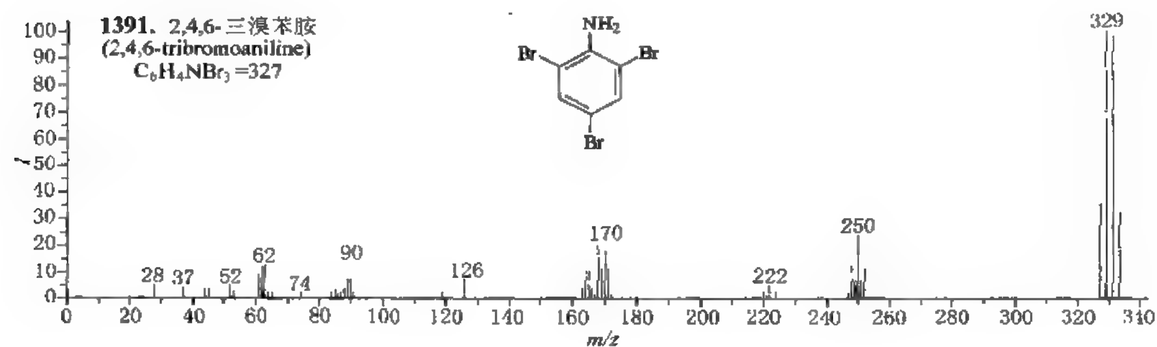

1387. 2,5-二溴苯胺
(2,5-dibromoaniline)
$C_6H_5NBr_2$=249
NH2
Br
Br
I
m/z
251
170
143
125
117
90
74
63
52
45


1388. 2,3,4-三氯苯胺
(2,3,4-trichloroaniline)
$C_6H_4NCl_3$=195
NH2
Cl
Cl
Cl
I
m/z
197
169
160
133
124
97
88
73
62
52

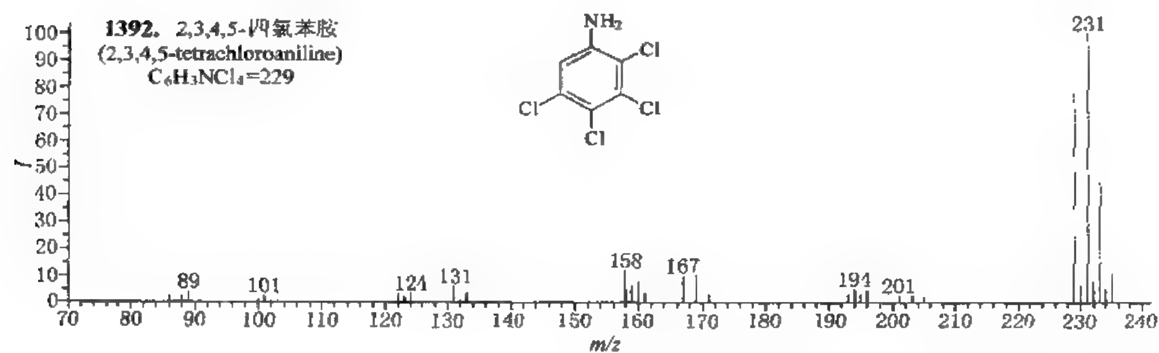

1389. 2,4,5-三氯苯胺
(2,4,5-trichloroaniline)
$C_6H_4NCl_3$=195
NH2
Cl
Cl
Cl
I
m/z
195
167
160
133
123
88
73



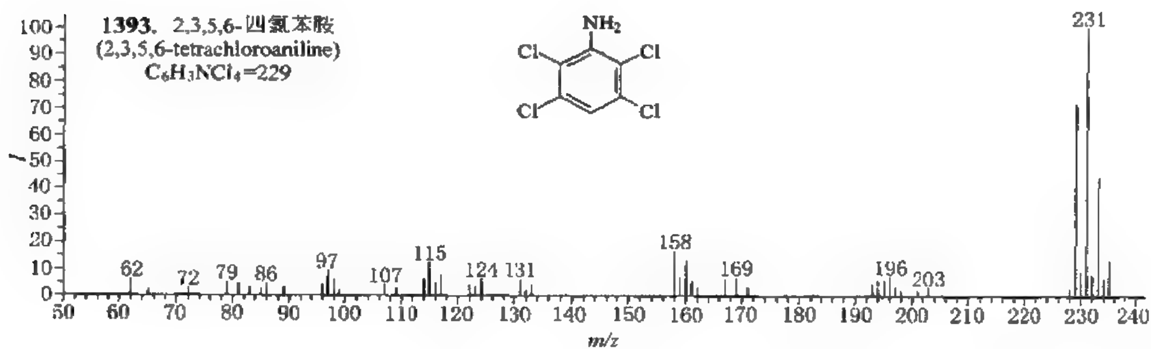
1390. 2,4,6-三氯苯胺
(2,4,6-trichloroaniline)
$C_6H_4NCl_3$=195
NH₂
Cl
Cl
Cl
197
121
133
159
167
52
62
73
88
97
107
m/z

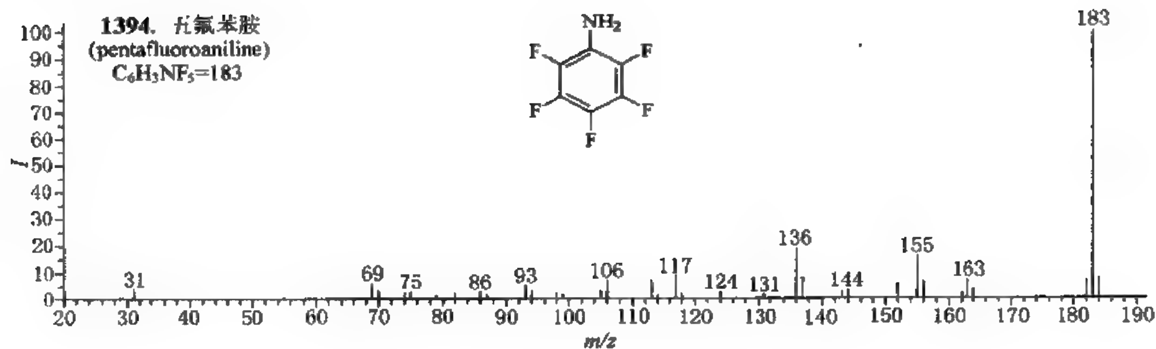
1391. 2,4,6-三溴苯胺
(2,4,6-tribromoaniline)
$C_6H_4NBr_3$=327
NH₂
Br
Br
Br
329
250
222
170
126
90
74
62
52
37
28
m/z

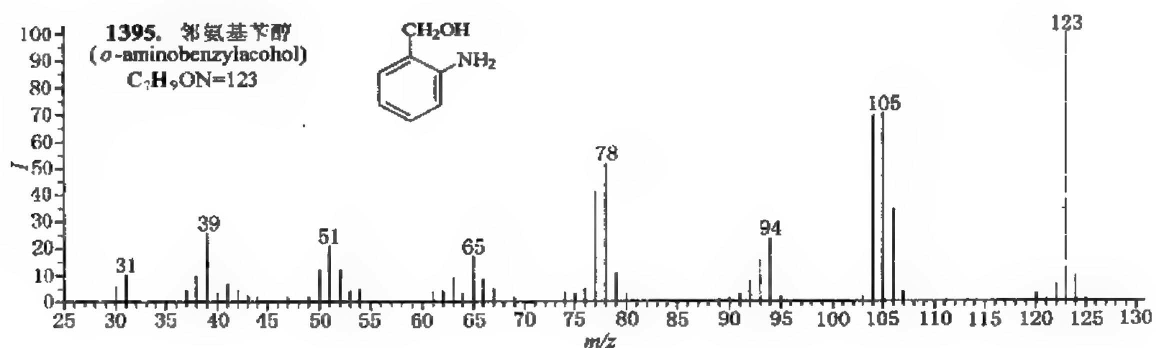



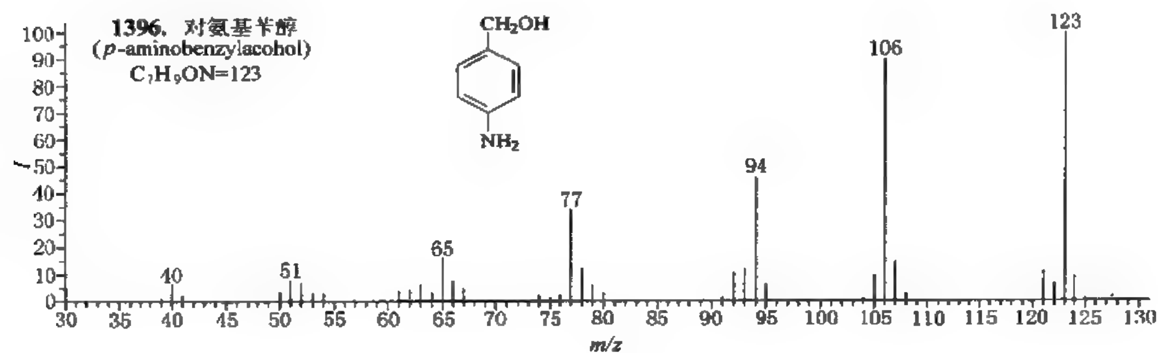
1392. 2,3,4,5-四氯苯胺
(2,3,4,5-tetrachloroaniline)
$C_6H_3NCl_4$=229
NH₂
Cl
Cl
Cl
Cl
231
194
201
158
167
124
131
89
101
m/z

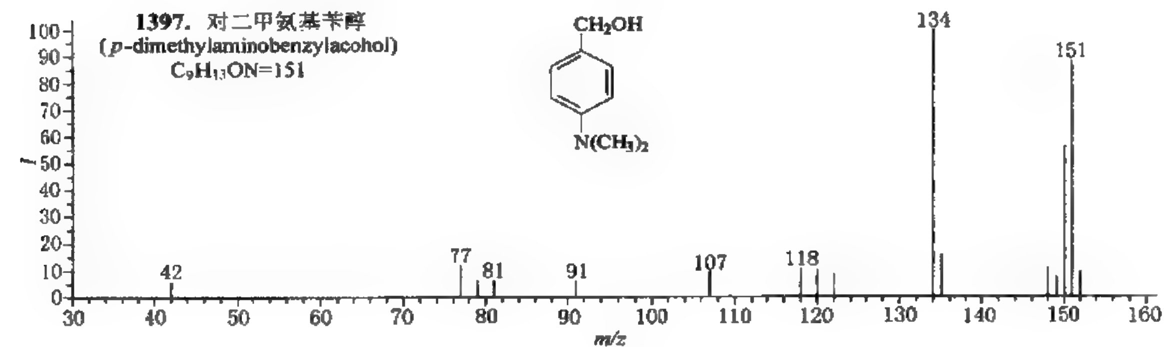



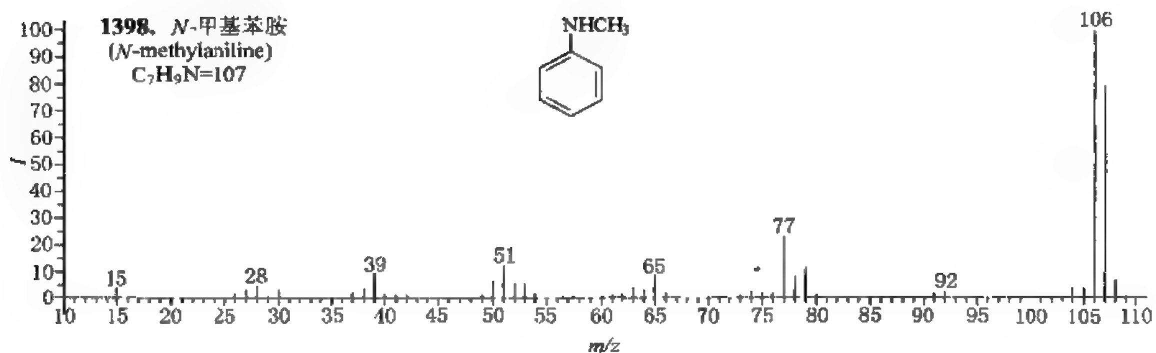
1393. 2,3,5,6-四氯苯胺
(2,3,5,6-tetrachloroaniline)
$C_6H_3NCl_4$=229
NH₂
Cl
Cl
Cl
Cl
231
158
169
196
203
115
124
131
62
72
79
86
97
107
m/z

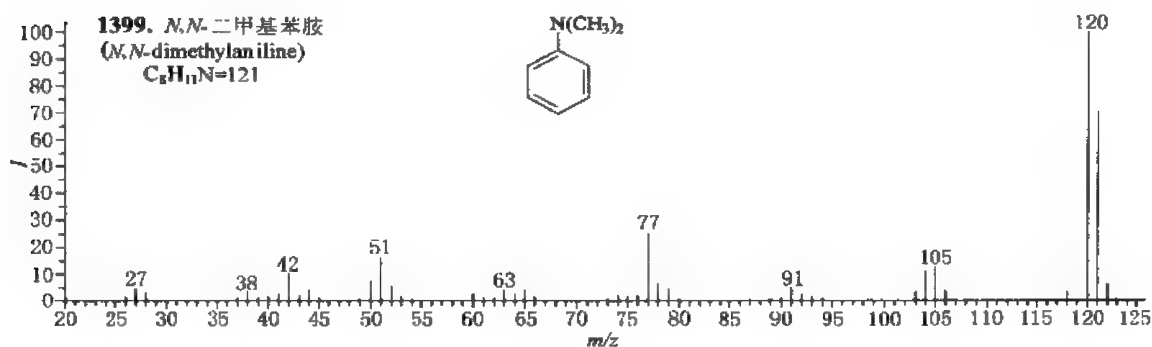

1394. 五氟苯胺
(pentafluoroaniline)
C6H3NF5=183
NH2
F F F F F
183
136
155
163
31 69 75 86 93 106 117 124 131 144
I
m/z

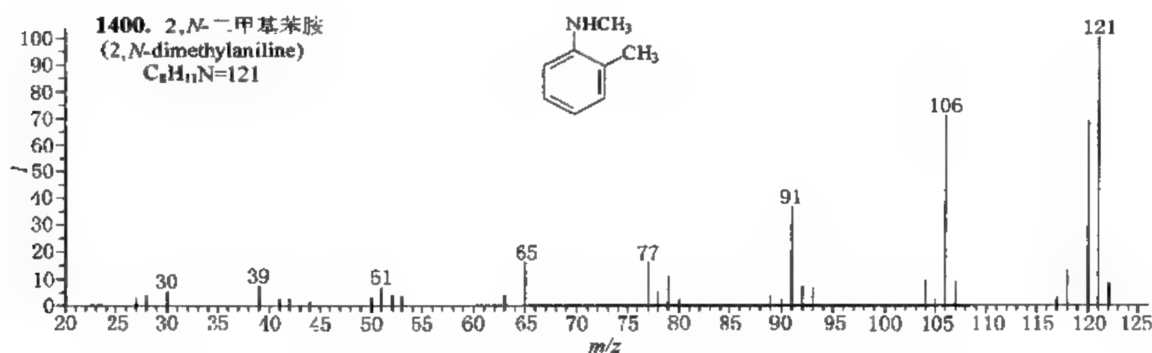

1395. 邻氨基苄醇
(o-aminobenzylacohol)
C7H9ON=123
CH2OH
NH2
123
105
78
39
94
51
65
31
I
m/z

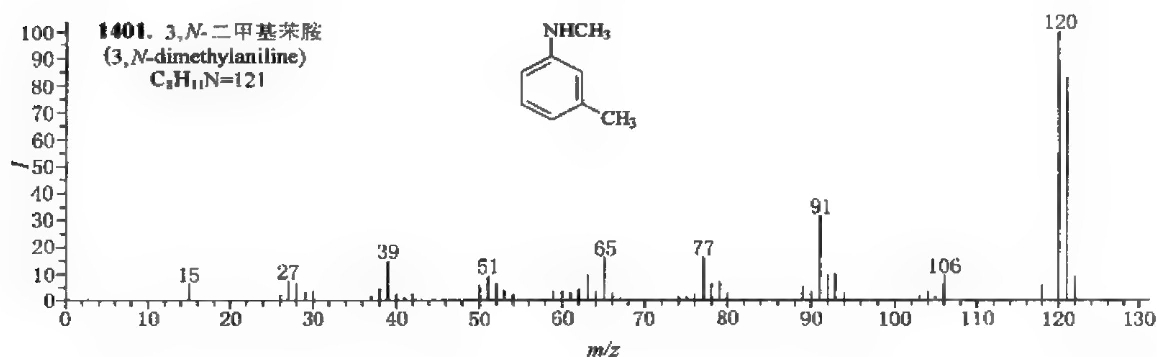

1396. 对氨基苄醇
(p-aminobenzylacohol)
C7H9ON=123
CH2OH
NH2
123
106
94
77
65
40
51
I
m/z

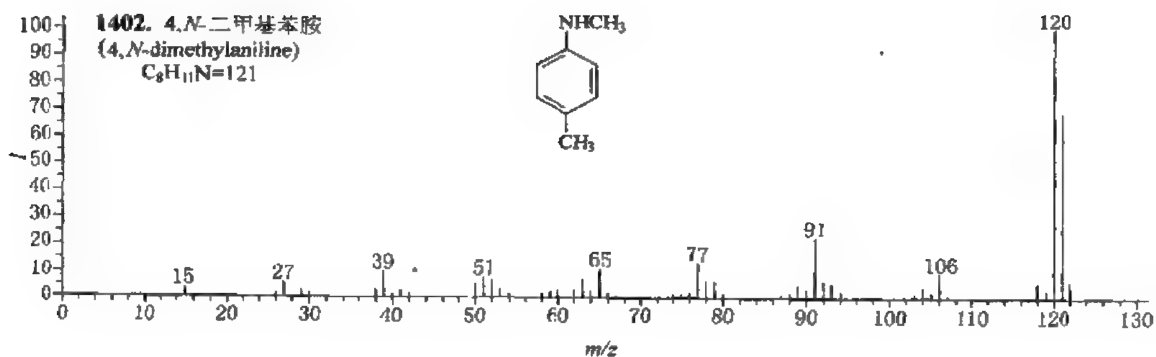

1397. 对二甲氨基苄醇
(p-dimethylaminobenzylacohol)
C9H13ON=151
CH2OH
N(CH3)2
134
151
42 77 81 91 107 118
I
m/z

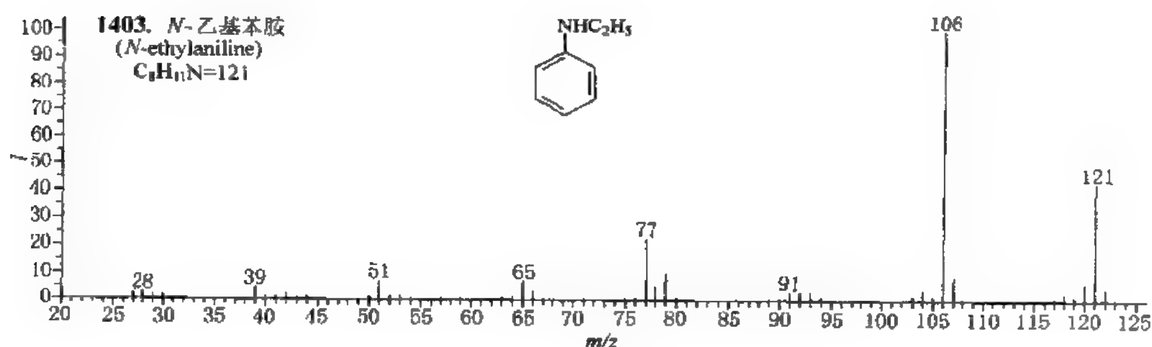

1398. N-甲基苯胺
(N-methylaniline)
C7H9N=107
NHCH3
I
m/z
106
77
51
39
65
28
15
92

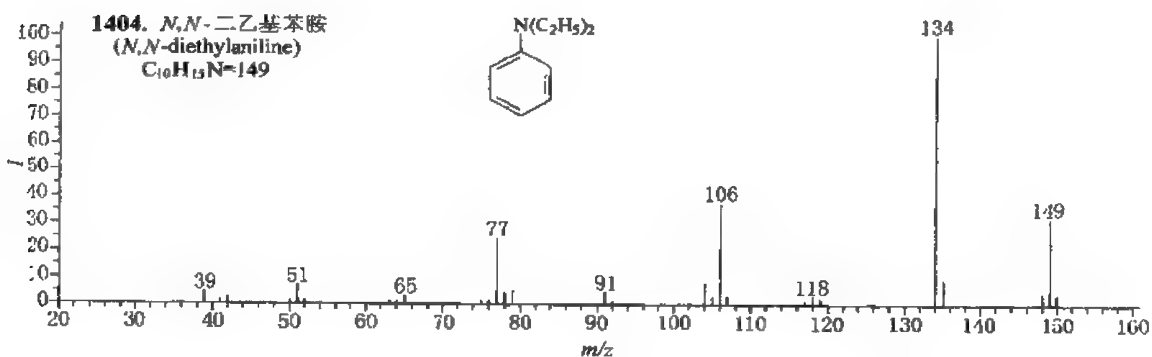

1399. N,N-二甲基苯胺
(N,N-dimethylaniline)
C8H11N=121
N(CH3)2
I
m/z
120
77
51
42
38
27
63
91
105

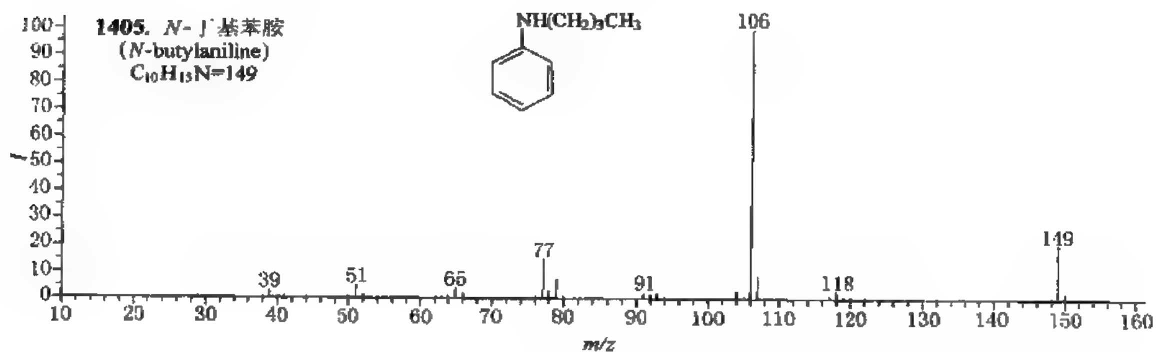

1400. 2,N-二甲基苯胺
(2,N-dimethylaniline)
C8H11N=121
NHCH3
CH3
I
m/z
121
106
91
65
77
39
51
30


1401. 3,N-二甲基苯胺
(3,N-dimethylaniline)
C8H11N=121
NHCH3
CH3
I
m/z
120
91
39
65
77
51
27
15
106


1402. 4,N-二甲基苯胺
(4,N-dimethylaniline)
C8H11N=121
NHCH3
CH3
I
m/z
120
91
106
77
65
51
39
27
15


1403. N-乙基苯胺
(N-ethylaniline)
C8H11N=121
NHC2H5
I
m/z
106
121
77
91
65
51
39
28

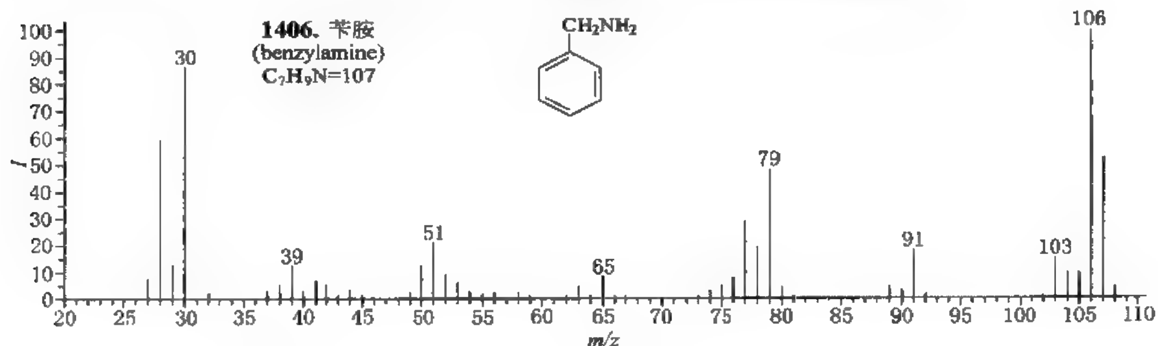

1404. N,N-二乙基苯胺
(N,N-diethylaniline)
C10H15N=149
N(C2H5)2
I
m/z
134
106
149
77
91
118
65
51
39

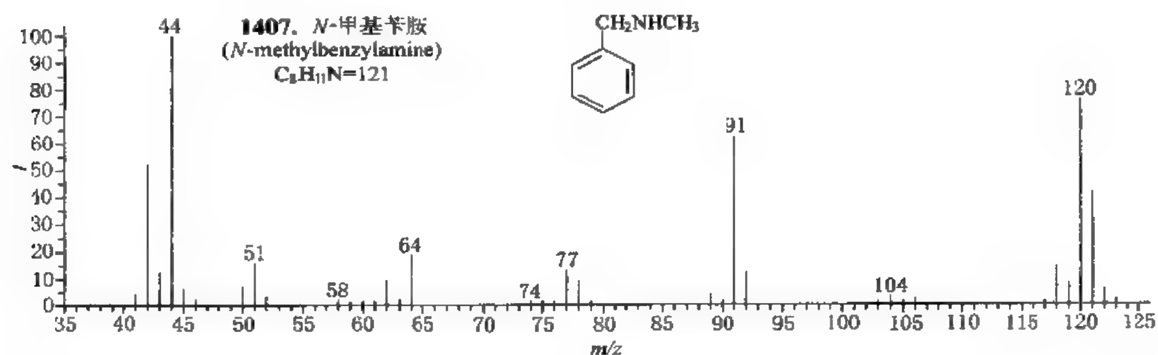

1405. N-丁基苯胺
(N-butylaniline)
C10H15N=149
NH(CH2)3CH3
I
m/z
106
149
77
118
91
65
51
39

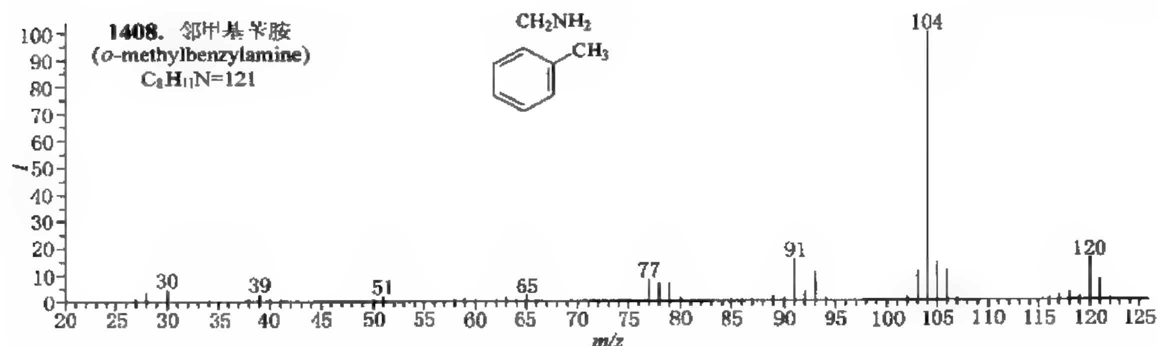
## 八、苄 胺 类

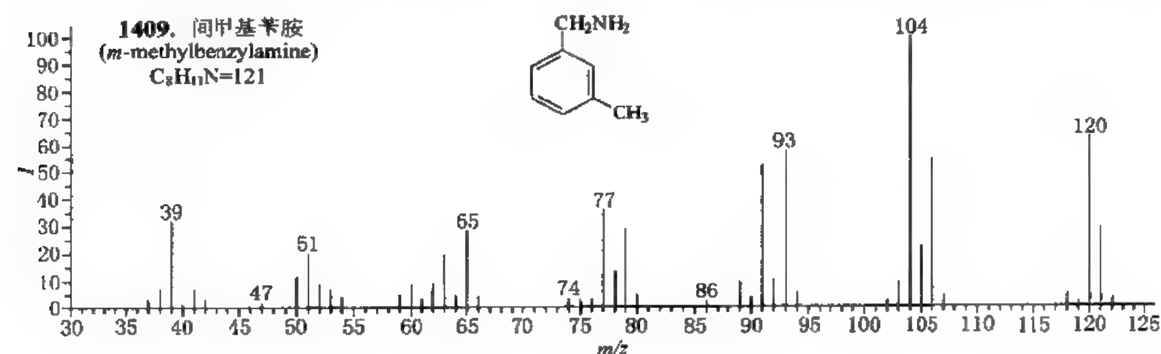
（1）这类化合物（1406～1411）的 M－H 离子均较强，其他离子是 M－$CH_3$ 和 M－H－$NH_2$。

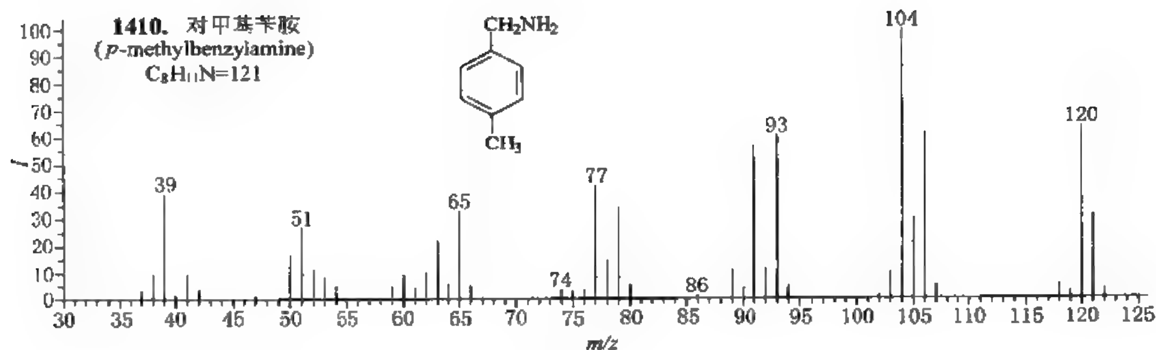
（2）1,2-二苯基-1,2-二乙胺（1413）的裂解是分子离子的对半裂解。

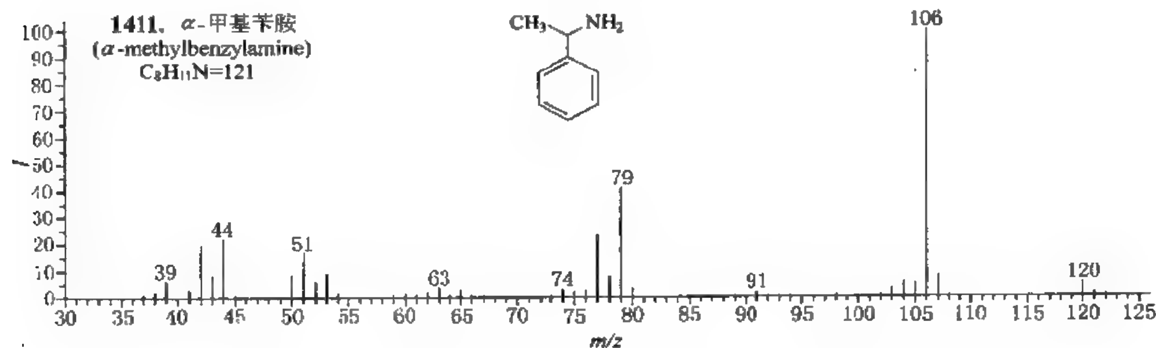


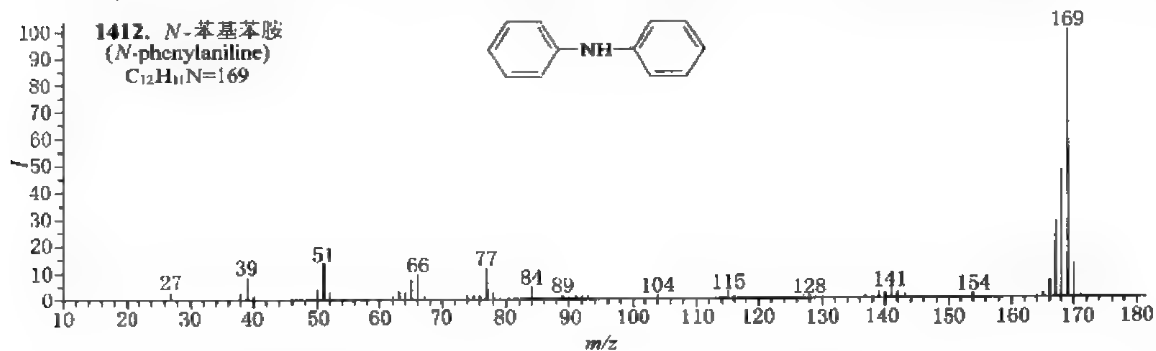


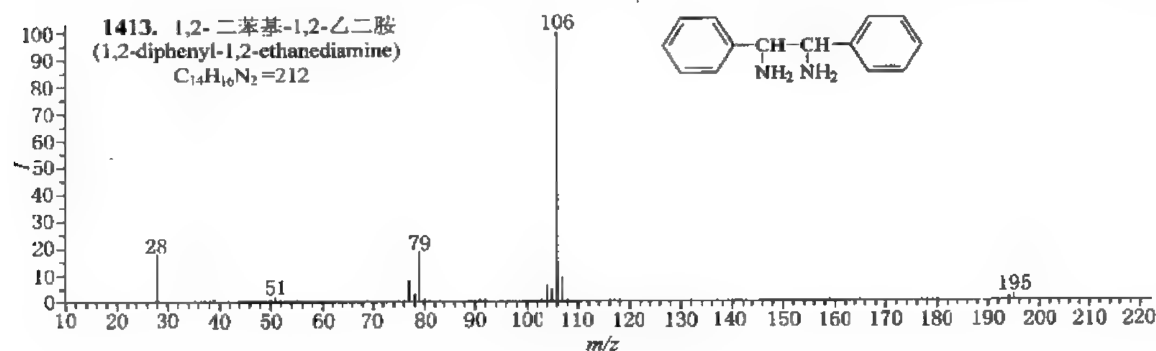



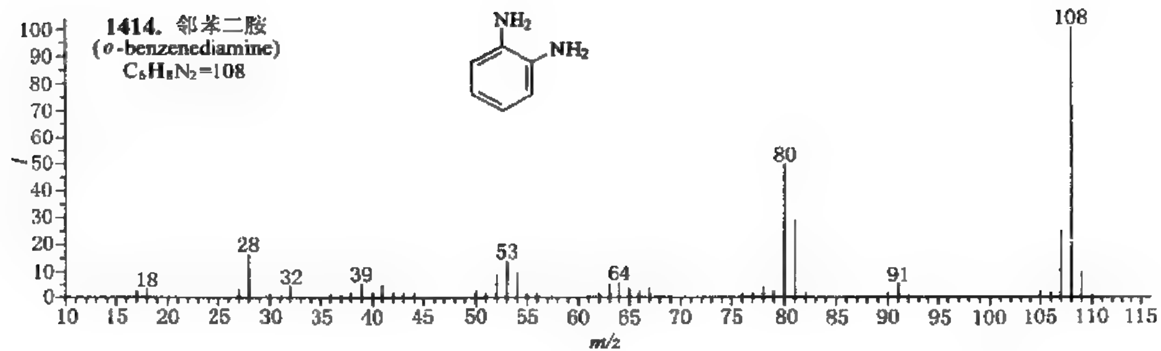

## 九、芳 二 胺 类

(1) 苯二胺类（1413～1415）和甲基苯二胺类（1416～1421）的裂解途径是 M—CNH—H，后一类有更强的 M—H 离子。

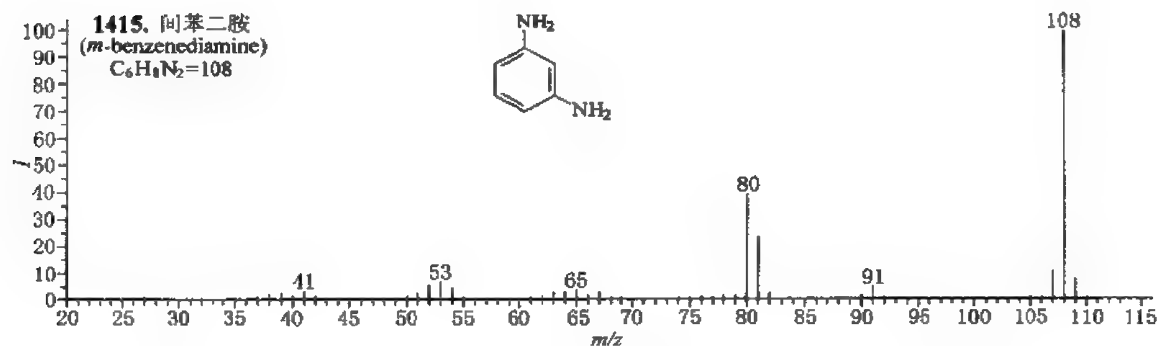
(2) 萘二胺类（1422～1425）的主要碎片离子都是 M－28，失去的部分可能是 $CNH_2$。



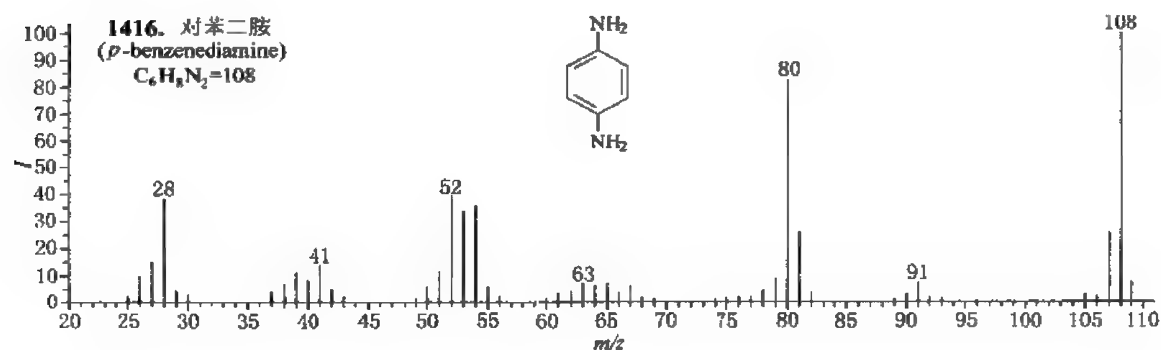





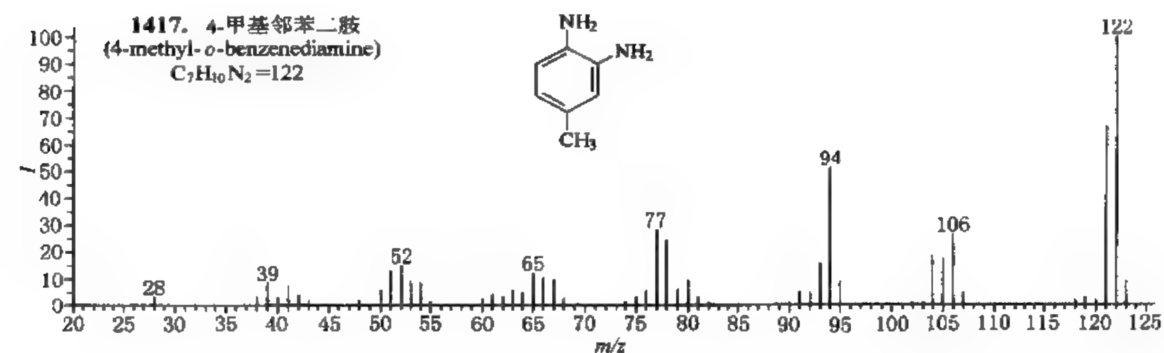
1414. 邻苯二胺
(o-benzenediamine)
$C_6H_8N_2$=108
NH2
NH2
108
80
53
64
28
18
32
39
91
I
m/z

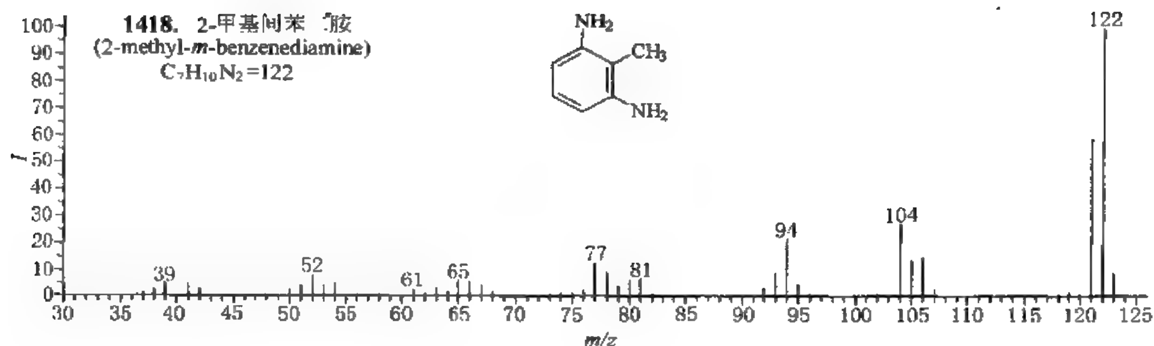
1415. 间苯二胺
(m-benzenediamine)
$C_6H_8N_2$=108
NH2
NH2
108
80
53
65
41
91
I
m/z

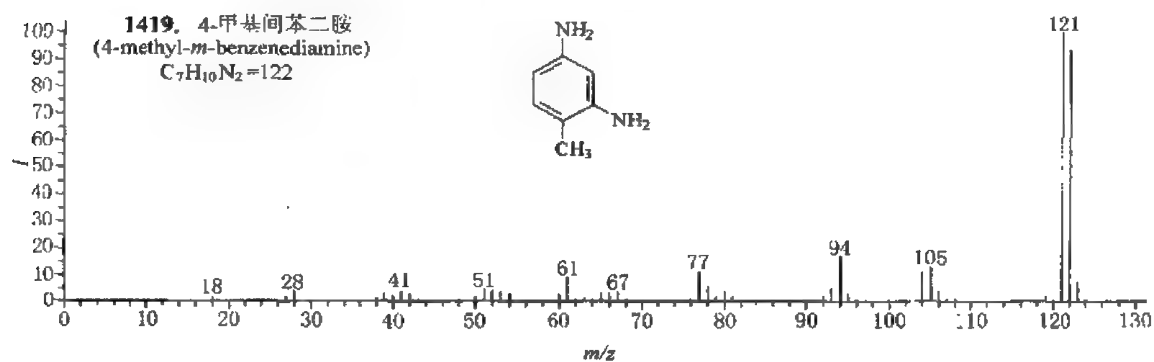



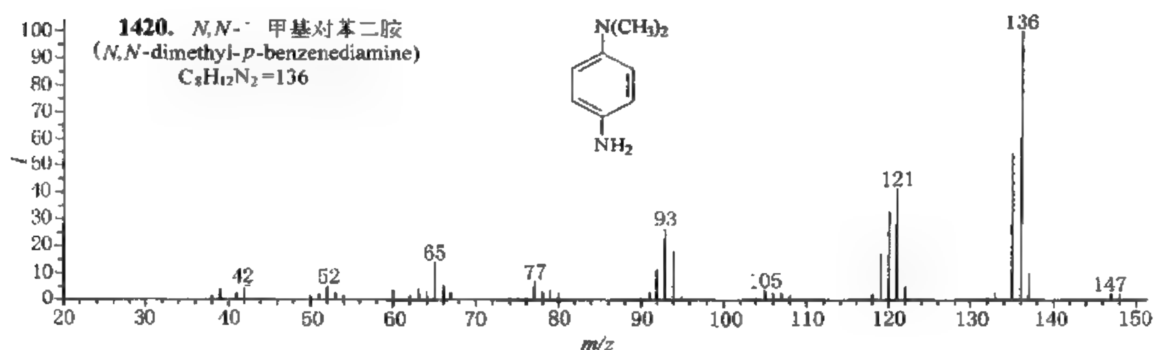
1416. 对苯二胺
(p-benzenediamine)
$C_6H_8N_2$=108
NH2
NH2
108
80
52
28
41
63
91
I
m/z

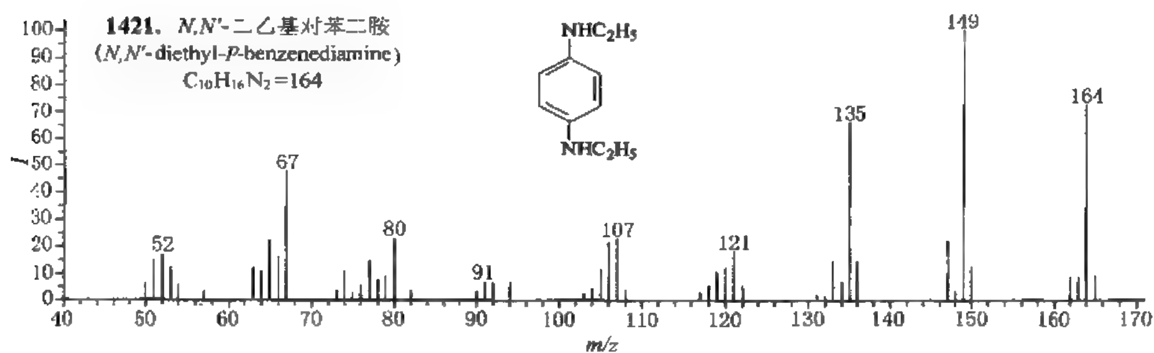



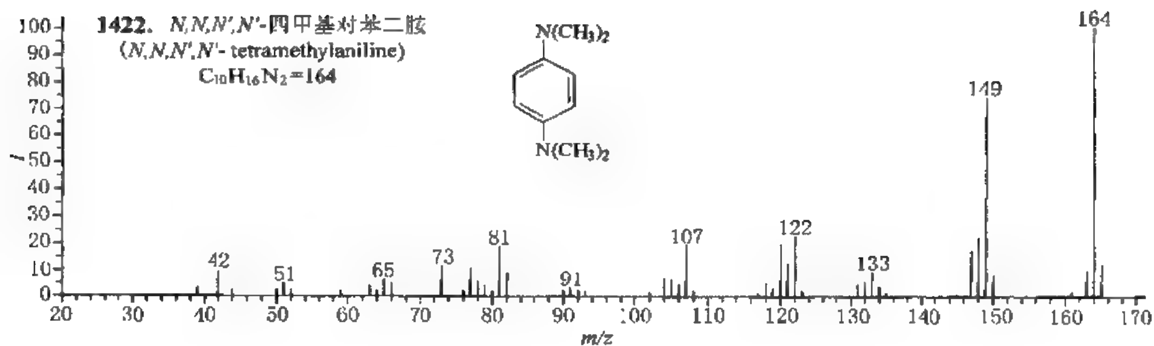
1417. 4-甲基邻苯二胺
(4-methyl-o-benzenediamine)
$C_7H_{10}N_2$=122
NH2
NH2
CH3
122
94
77
106
52
65
39
28
I
m/z

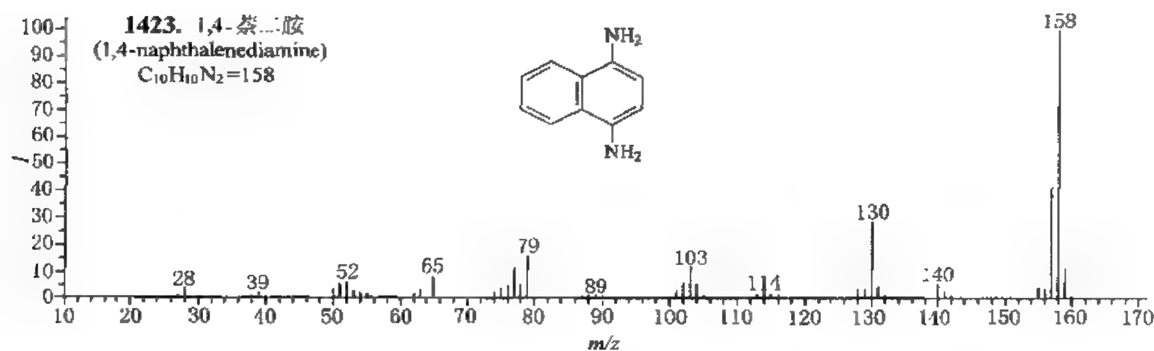

1418. 2-甲基间苯二胺
(2-methyl-*m*-benzenediamine)
$C_7H_{10}N_2$=122
$NH_2$
$CH_3$
$NH_2$
122
104
94
77
81
65
61
52
39
I
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100
30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 105 110 115 120 125
*m/z*

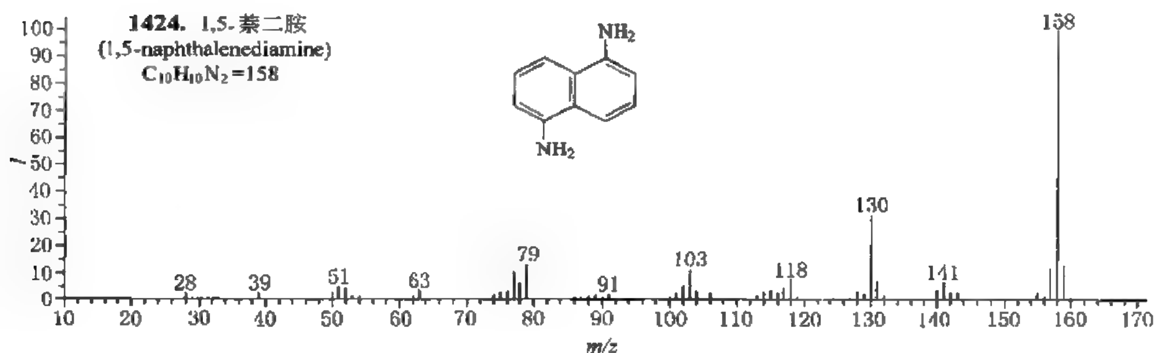

1419. 4-甲基间苯二胺
(4-methyl-*m*-benzenediamine)
$C_7H_{10}N_2$=122
$NH_2$
$NH_2$
$CH_3$
121
105
94
77
67
61
51
41
28
18
I
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120 130
*m/z*

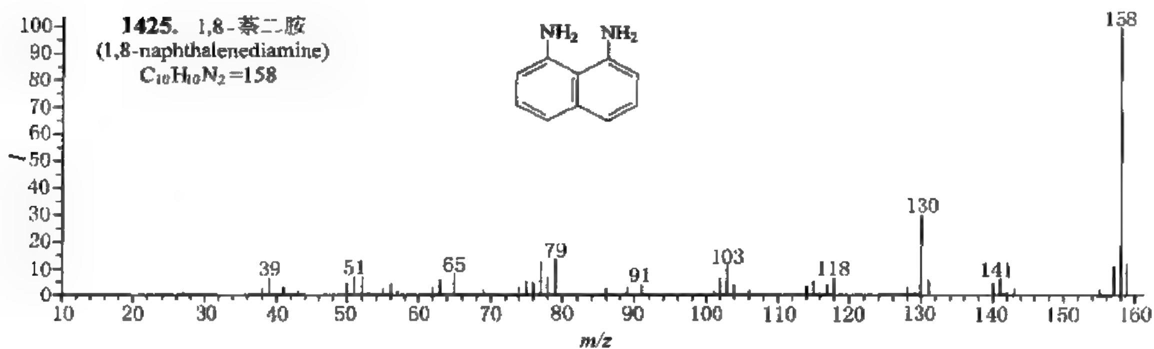

1420. *N*,*N*-二甲基对苯二胺
(*N*,*N*-dimethyl-*p*-benzenediamine)
$C_8H_{12}N_2$=136
$N(CH_3)_2$
$NH_2$
136
121
93
105
77
65
52
42
147
I
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100
20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120 130 140 150
*m/z*


1421. *N*,*N'*-二乙基对苯二胺
(*N*,*N'*-diethyl-*p*-benzenediamine)
$C_{10}H_{16}N_2$=164
$NHC_2H_5$
$NHC_2H_5$
149
164
135
67
80
107
121
52
91
I
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100
40 50 60 70 80 90 100 110 120 130 140 150 160 170
*m/z*


1422. N,N,N',N'-四甲基对苯二胺
(N,N,N',N'- tetramethylaniline)
$C_{10}H_{16}N_2$=164
N(CH3)2
N(CH3)2
m/z


1423. 1,4-萘二胺
(1,4-naphthalenediamine)
$C_{10}H_{10}N_2$=158
NH2
NH2
m/z


1424. 1,5-萘二胺
(1,5-naphthalenediamine)
$C_{10}H_{10}N_2$=158
NH2
NH2
m/z


1425. 1,8-萘二胺
(1,8-naphthalenediamine)
$C_{10}H_{10}N_2$=158
NH2 NH2
m/z

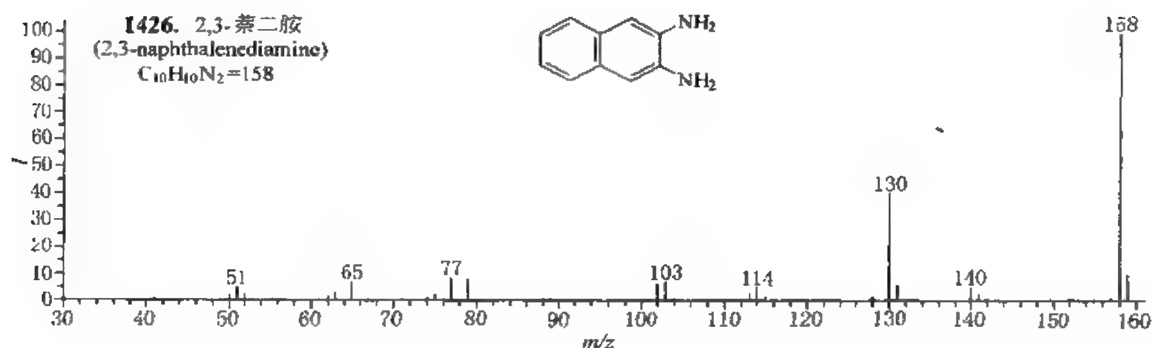
## 十、其　他

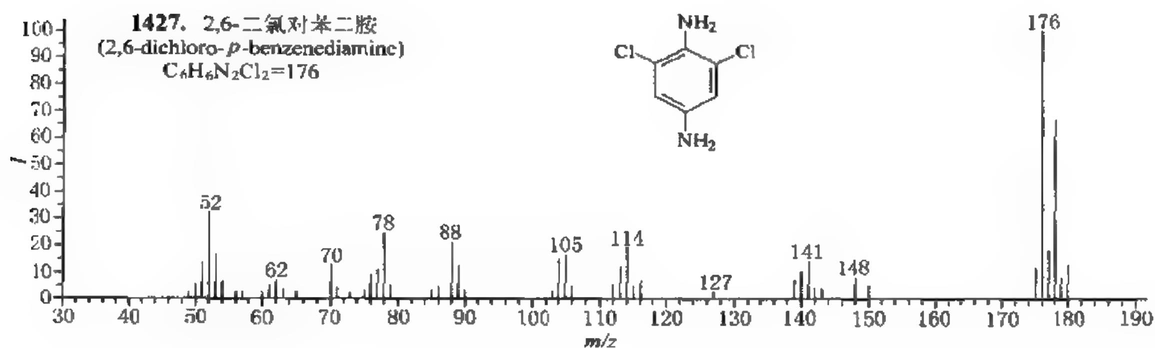
（1）二氯苯二胺（1426）的主要离子是M－Cl和M－Cl－HCl。

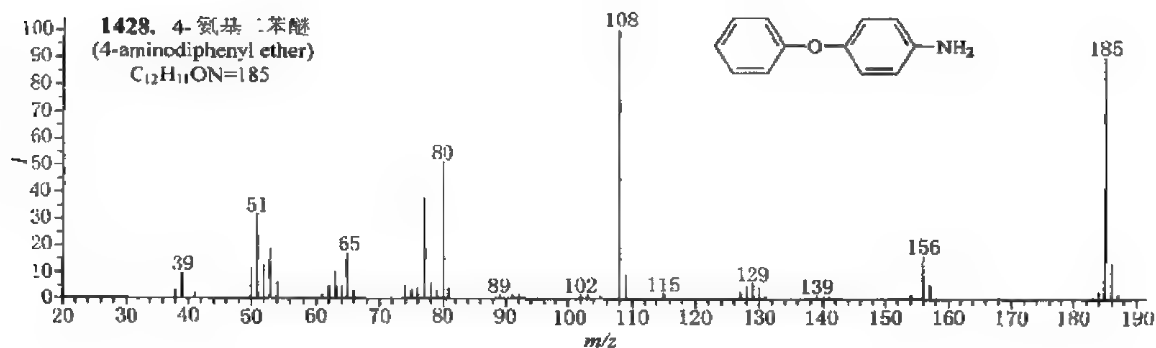
（2）4-氨基二苯醚（1428）的主要离子是M－$C_6H_5$和再失一氧化碳。

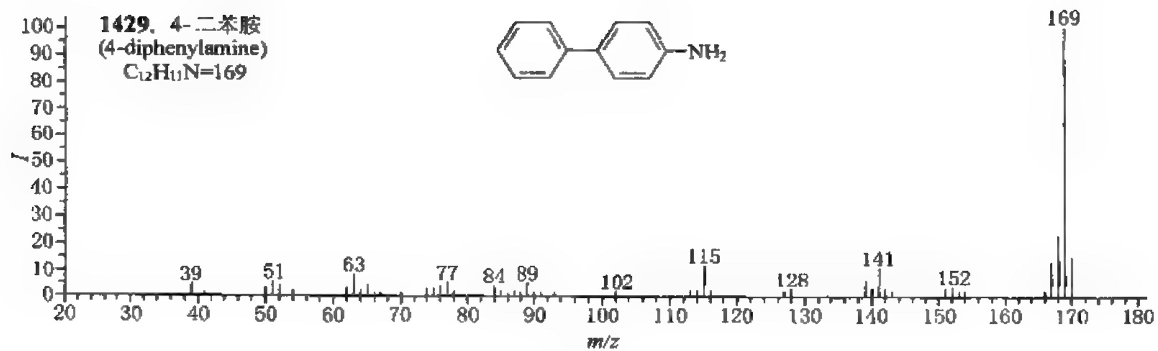
（3）二苯胺类（1429～1431）的主要裂解是M－$CNH_2$。

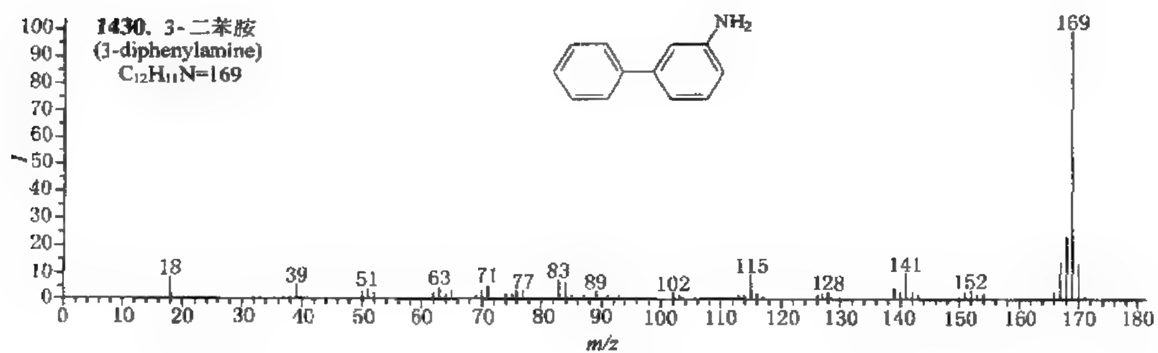
（4）三苯胺（1432）的主要裂解是失去苯分子。

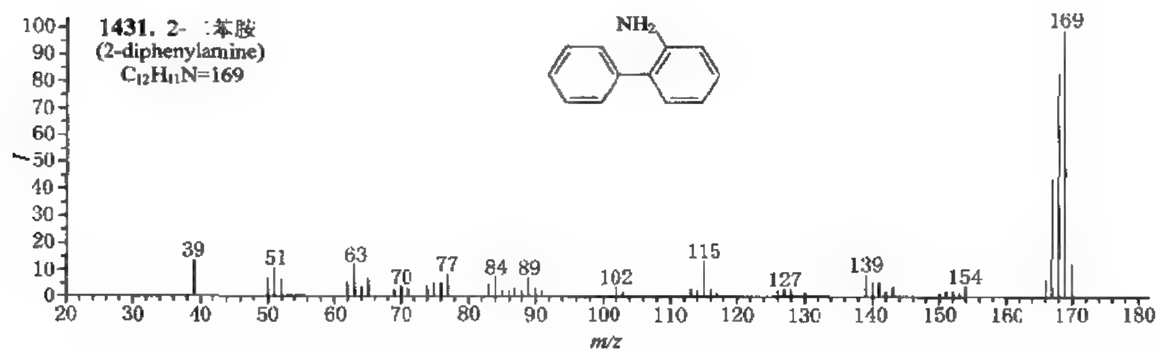


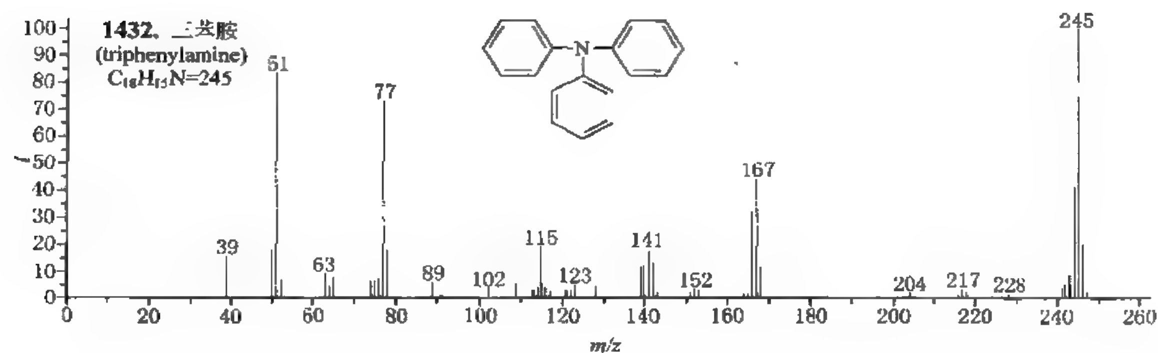




1429. 4-二苯胺
(4-diphenylamine)
$C_{12}H_{11}N$=169
NH2
169
115
141
152
128
102
39
51
63
77
84
89
I
m/z


1430. 3-二苯胺
(3-diphenylamine)
$C_{12}H_{11}N$=169
NH2
169
18
39
51
63
71
77
83
89
102
115
128
141
152
I
m/z


1431. 2-二苯胺
(2-diphenylamine)
$C_{12}H_{11}N$=169
NH2
169
39
51
63
70
77
84
89
102
115
127
139
154
I
m/z


1432. 三苯胺
(triphenylamine)
$C_{18}H_{15}N$=245
N
245
51
77
167
39
63
89
102
115
123
141
152
204
217
228
I
m/z

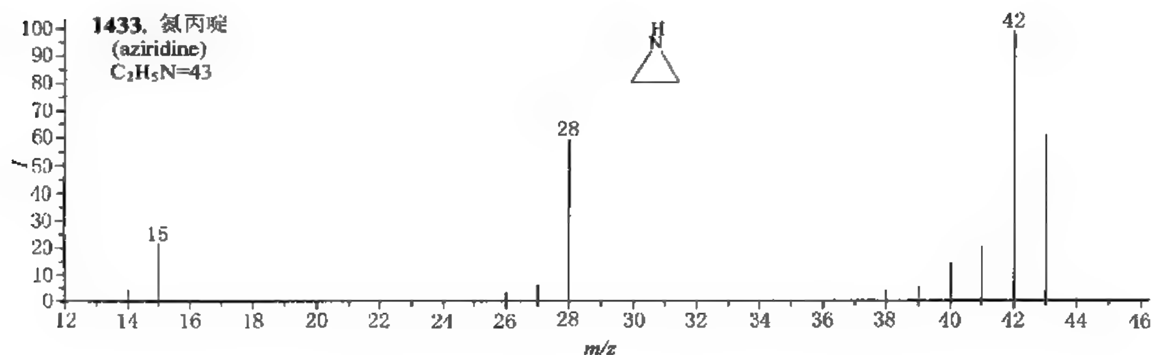
# 第十一章　氮杂环类

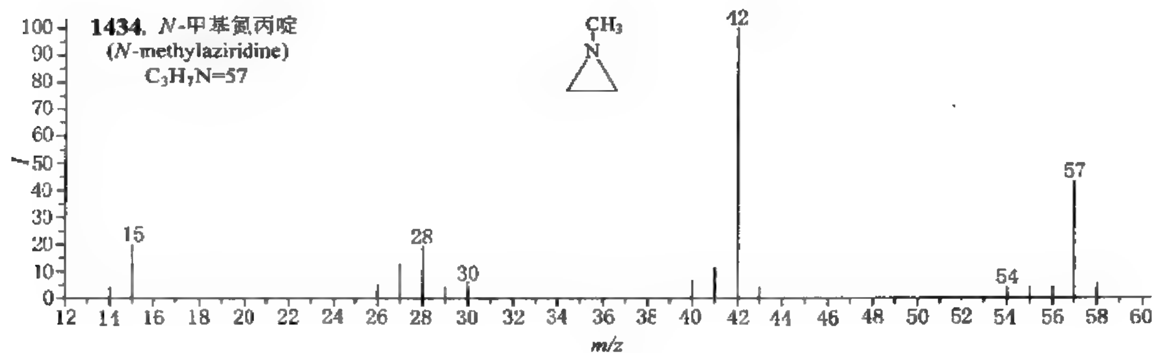
## 第一节　氮杂环烷类

### 一、氮丙啶类

（1）氮丙啶（1433）的主要裂解是 α-裂解失氢，离子 $m/z$ 28 的结构可能是 $HC{\equiv}\overset{+}{N}H$。

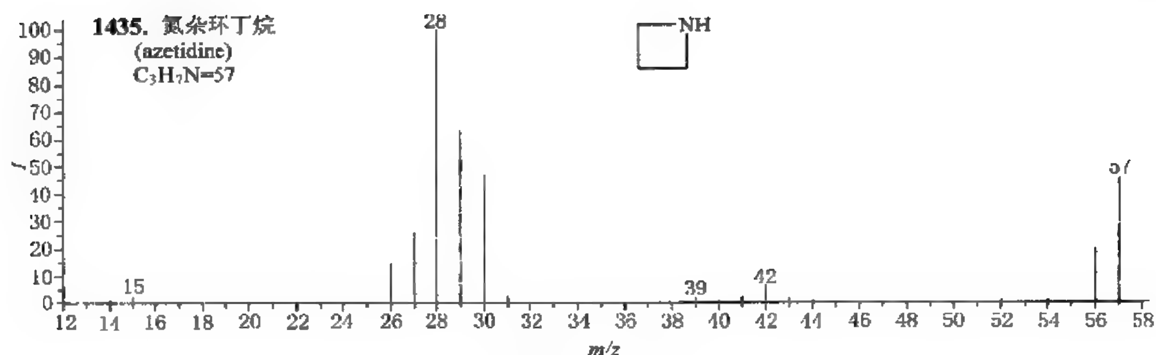
（2）$N$-甲基氮丙啶（1434）的主要离子是 $M-CH_3$，它的结构是 $HC{\equiv}\overset{+}{N}{-}CH_3$，实际是上述离子 $HC{\equiv}\overset{+}{N}H$ 的同系离子。




### 二、氮杂环丁烷类

氮杂环丁烷（1435）的 $M-H$ 离子也很强，离子 $m/z$ 30 是失去乙烯的产物，$m/z$ 28 可能也是 $HC{\equiv}\overset{+}{N}H$，但又可能是乙烯的分子离子。




## 三、吡咯烷类

(1) 吡咯烷 (1436) 的 M—H 离子比分子离子的强度还大，这仍然 α-裂解的产物，基峰 m/z 43可能是失去 $C_2H_4$ 产生的 $CH_2=\overset{+}{N}HCH_2\cdot$ 离子。

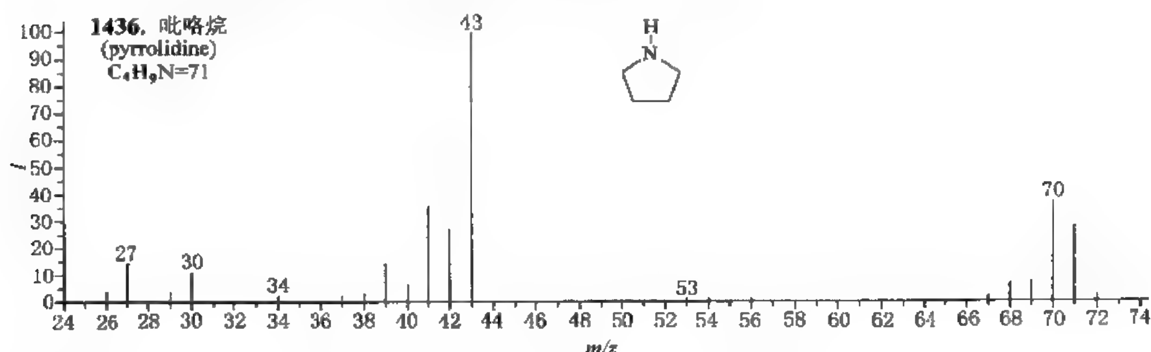
(2) N-甲基吡咯烷 (1437) 的主要碎片离子是 m/z 84，57 和 42，分别为 M—H，M—$C_2H_4$ 和 M—$C_3H_7$。

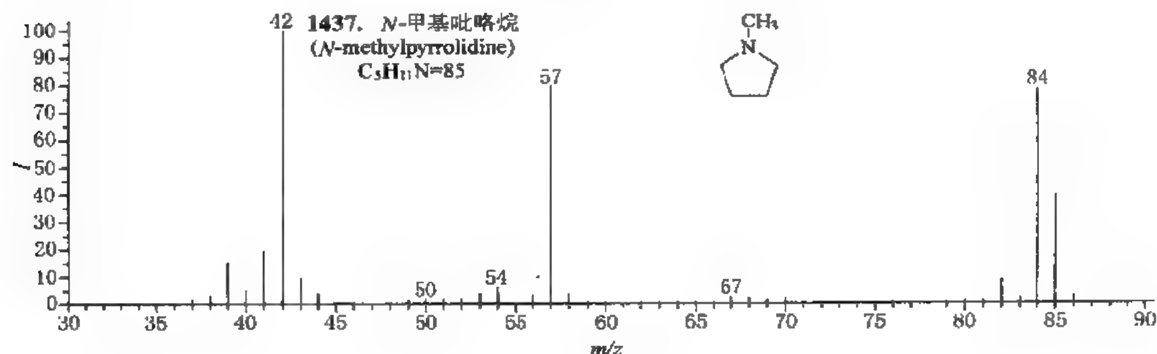
(3) 3-甲基吡咯烷 (1438) 的基峰也是 m/z 43，它的结构仍然是 $CH_2=\bar{N}HCH_2\cdot$，但失去的部分是丙烯。

(4) N-丙酰基吡咯烷 (1439) 的主要裂解途径是 M—$C_2H_5$—CO，失去乙烯的离子m/z 99 仍然存在。

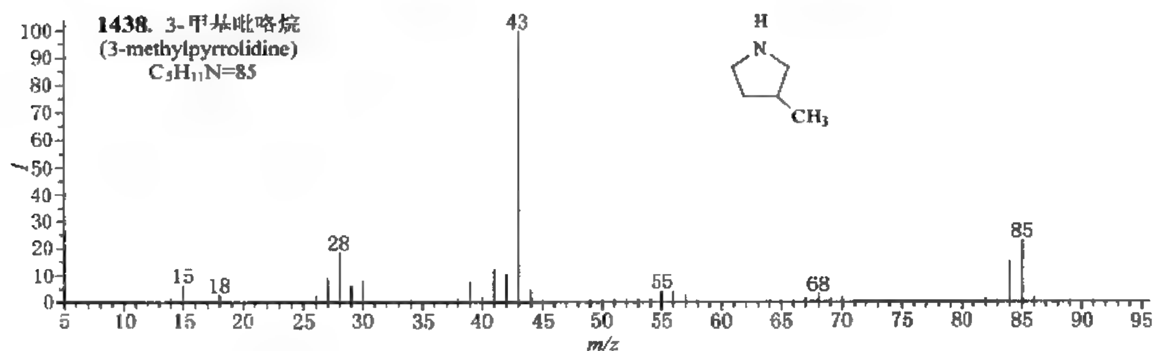
(5) N-羟基-2-吡咯烷酮 (1440) 有 M—O 和 M—CO 离子，离子 m/z 56 可能是 M—O—CHO，离子 m/z 46 可能具有 $CH_3N=\overset{+}{O}H$ 结构。

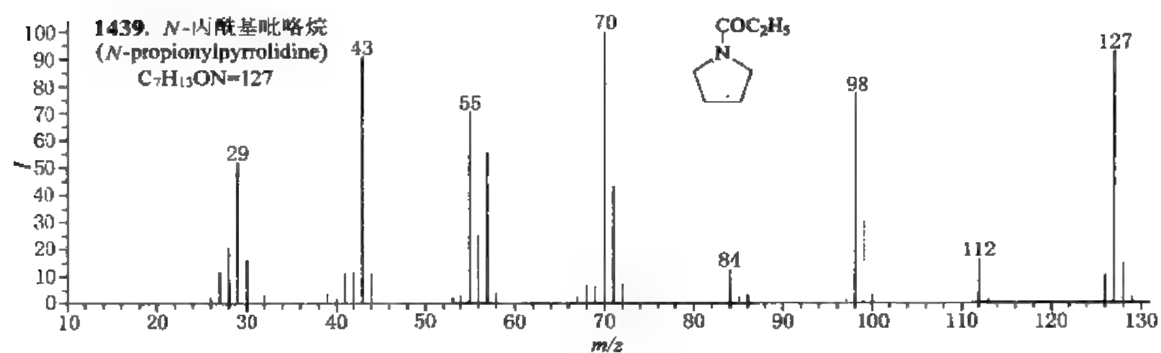
(6) 2,5-二氢吡咯 (1441) 的裂解是 M—H 和 M—$C_2H_2$。

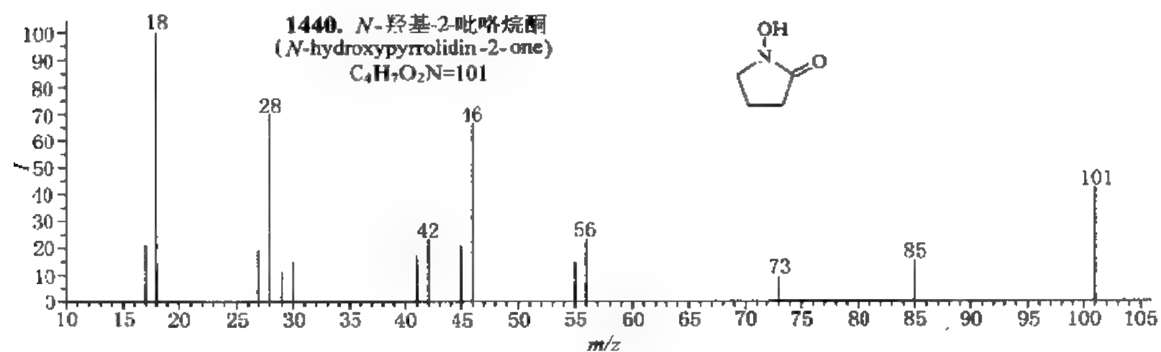


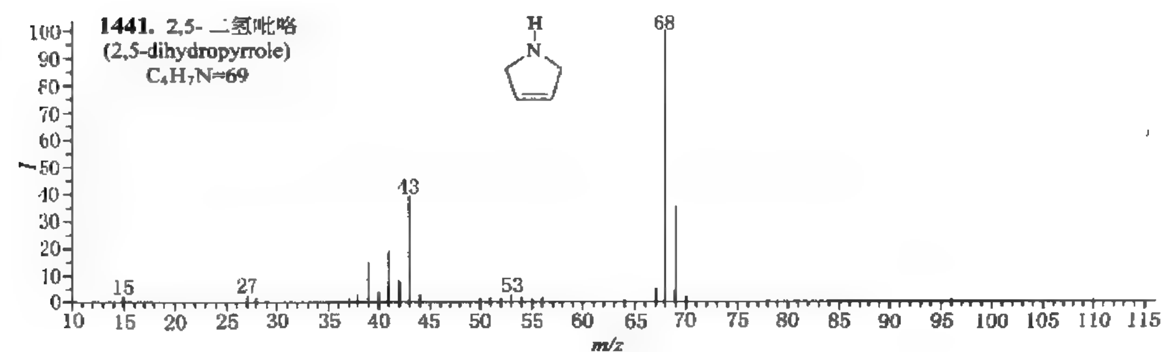



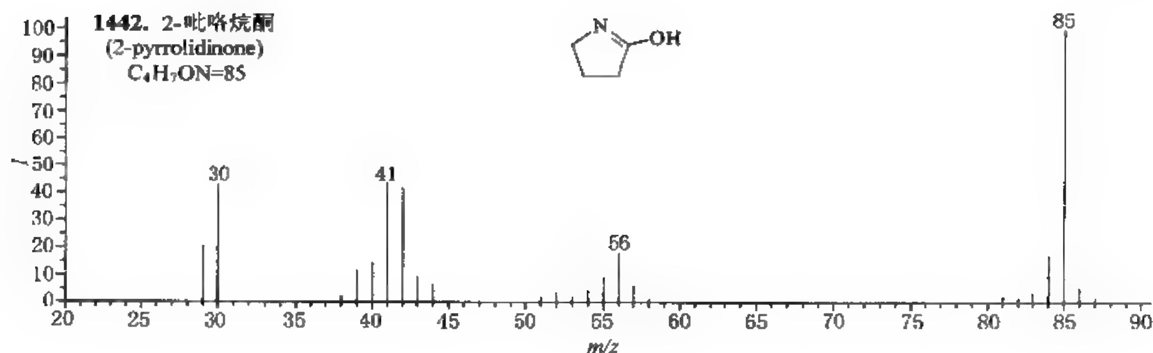
（7）2-吡咯烷酮（1442）的裂解是 M－CHO，离子 $m/z$ 42 可能来自 M－H 离子再失去乙烯酮。






## 四、哌 啶 类

(1) 哌啶 (1443) 自身的 M−H 离子是基峰，其次是 $M-C_2H_4$，$M-C_2H_5$，$M-C_3H_6$ 和 $M-C_3H_7$。

(2) *N*-甲基哌啶 (1444) 的裂解与哌啶的类似，2-甲基哌啶 (1445) 的 $M-CH_3$ 离子最强，3-和 4-甲基哌啶 (1446，1447) 的裂解仍然类似于哌啶的。2,6-二甲基哌啶 (1448) 的 $M-CH_3$ 离子也最强，3,5-二甲基哌啶 (1449) 则又如哌啶的裂解，但这个化合物的离子 $m/z$ 44 为基峰，它的结构可能是 $CH_3-\overset{+}{N}H=CH_2$。2,6,*N*-三甲基哌啶 (1450) 仍然是因有 2-或 6-甲基的存在，所以 $M-CH_3$ 离子极强，2-甲基-5-乙基哌啶 (1451) 亦如此。4-丙基哌啶 (1452) 分别有 $M-CH_3$，$M-C_2H_5$，$M-C_3H_7$，$M-C_4H_9$，$M-C_5H_{11}$ 和 $M-C_6H_{13}$ 离子。

(3) *N*-乙酰基哌啶 (1453) 的主要离子是 $M-CH_3CO$，4-氨基甲酰基哌啶 (1454) 有很强的 $\square\overset{+\cdot}{N}H$ 和 $O\equiv C-\overset{\cdot}{N}H_2$ 离子。

(4) 2-氨甲基哌啶 (1455) 的主要离子来自 α-裂解失去 $CH_2NH_2$ 和再失 1 个氢的裂解。

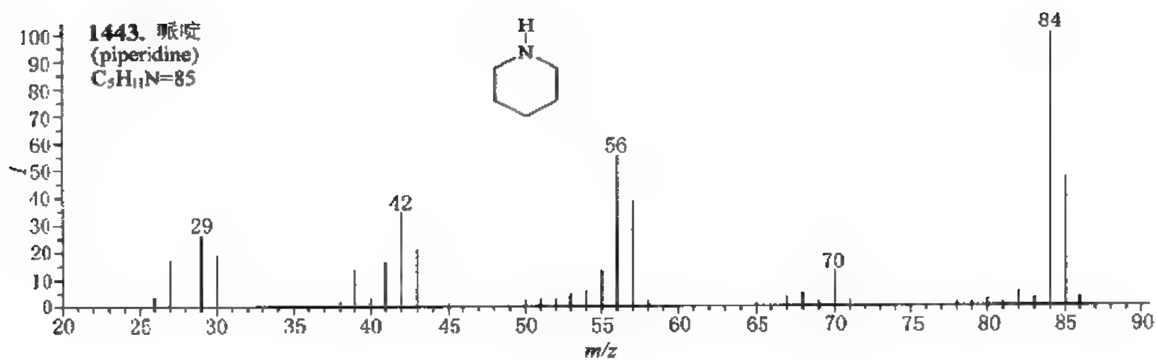
(5) *N*-羟基哌啶 (1456) 的主要离子是 M−H 和 M−OH，3-羟基哌啶 (1457) 的主要离子是 M−H，$M-CH_2N$，$M-CH_2CHOH$ 和 $m/z$ 44，最后 1 个离子可能有 $CH_2CHOH^{+\cdot}$ 和 $CH_3\dot{N}HCH_2$ 两种结构。

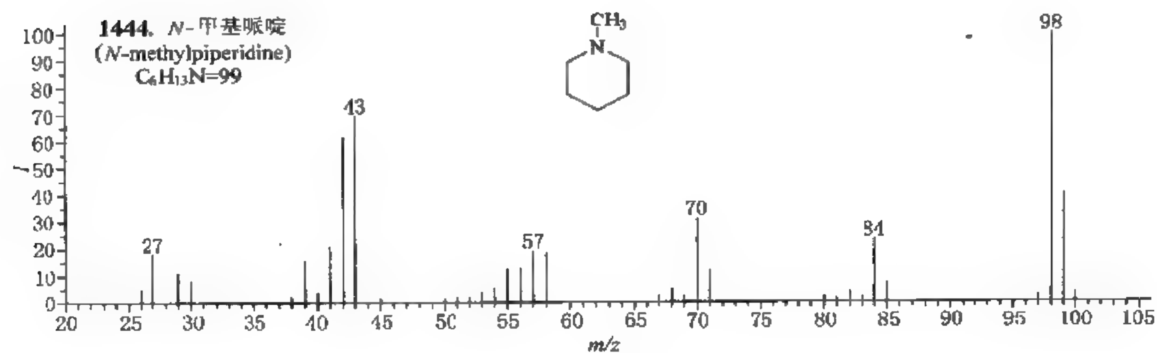
(6) 甲基和羟基二取代的哌啶类 (1458，1459) 中，有 2-甲基者，仍然是 $M-CH_3$ 离子很强，再失水得 $M-CH_3-H_2O$ 离子。4,*N*-二甲基-3-羟基哌啶 (1460) 的离子 $m/z$ 58 很强，它也可能有两种结构，即 $CH_3CH=CHOH^{+\cdot}$ 和 $CH_3\overset{+}{N}(CH_3)CH_2$。

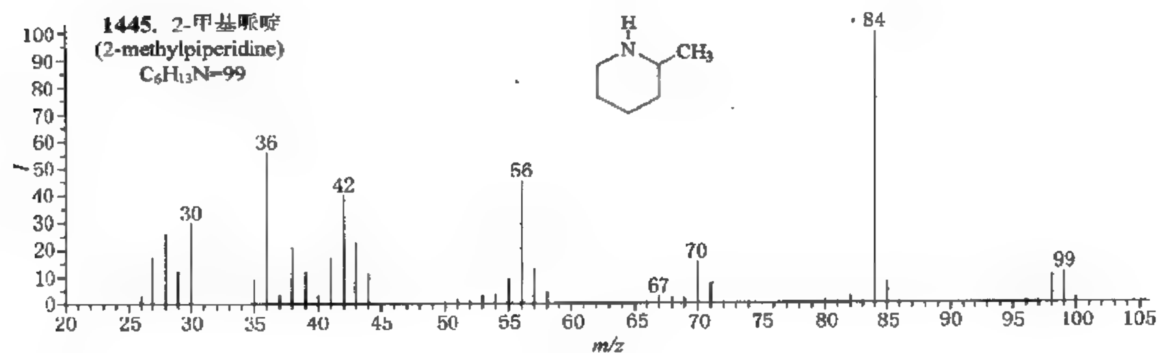
(7) *N*-甲基-4-哌啶酮 (1461) 的离子 $m/z$ 71 和 $m/z$ 70 可能是分别失去乙烯酮和乙酰基的产物，而离子 $m/z$ 43 和 $m/z$ 42 可能的结构是 $CH_2=\overset{+\cdot}{N}CH_3$ 和 $CH\equiv\overset{+}{N}CH_3$。

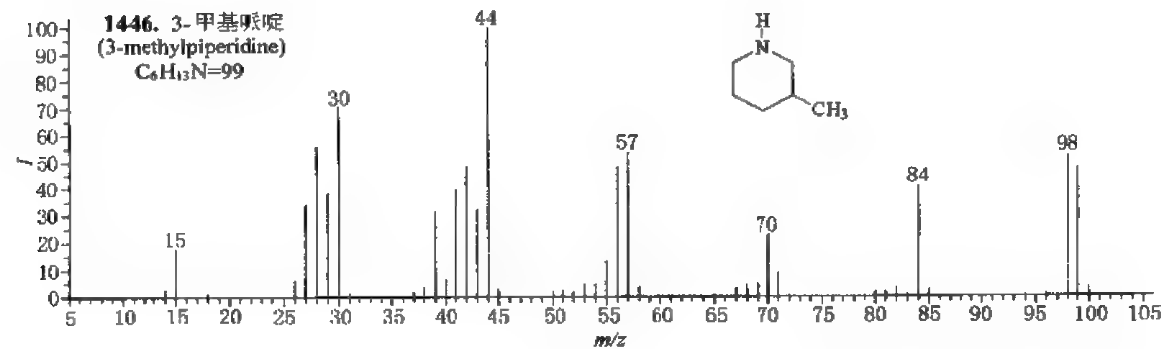
(8) 环内具有 1 个双键的哌啶类(1462～1465)，都能进行 RDA 裂解失去 $C_2H_4$，$CH_2NCH_3$ 和 $CH_2NC_2H_5$ 等，具有 2-甲基者仍然易失甲基得强峰 $M-CH_3$，*N*-乙基化合物也易失甲基，它们的离子 $m/z$ 42 都具有 $CH\equiv\overset{+}{N}CH_3$ 结构。*N*-甲基-2,3-去氢-4-哌啶酮 (1466) 的 RDA 裂解产物 $m/z$ 83 能再失一氧化碳得离子 $m/z$ 55。

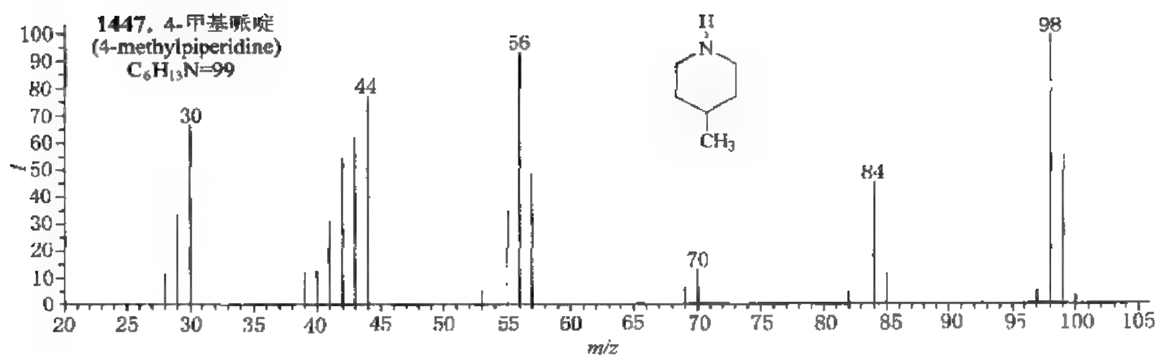
(9) 环内具有两个双键的 4-吡啶酮 (1467) 只有 M−CO 离子。


1443. 哌啶
(piperidine)
C5H11N=85
H
N
84
56
42
29
70
I
m/z

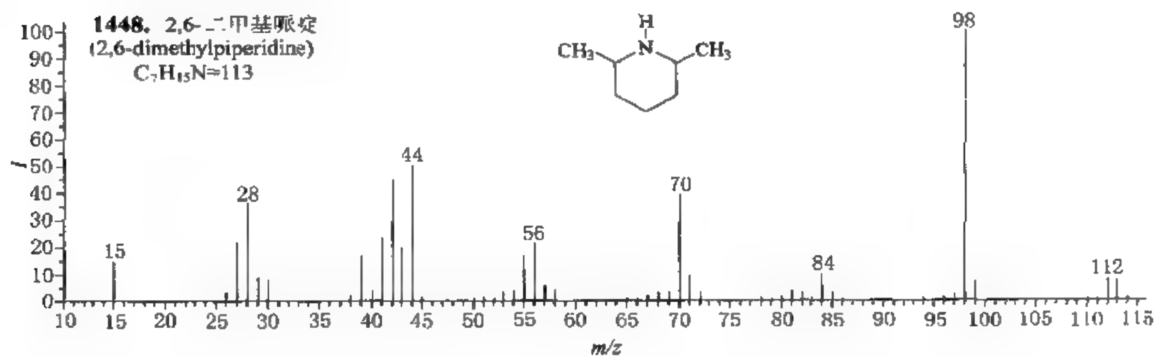

1444. N-甲基哌啶
(N-methylpiperidine)
C6H13N=99
CH3
N
98
43
70
57
84
27
I
m/z


1445. 2-甲基哌啶
(2-methylpiperidine)
C6H13N=99
H
N
CH3
84
36
56
42
30
70
67
99
I
m/z

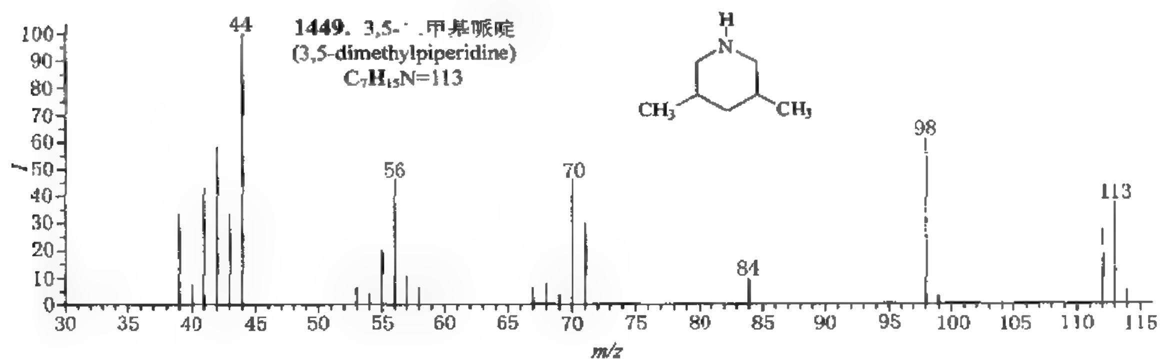

1446. 3-甲基哌啶
(3-methylpiperidine)
C6H13N=99
H
N
CH3
44
30
57
98
84
70
15
I
m/z



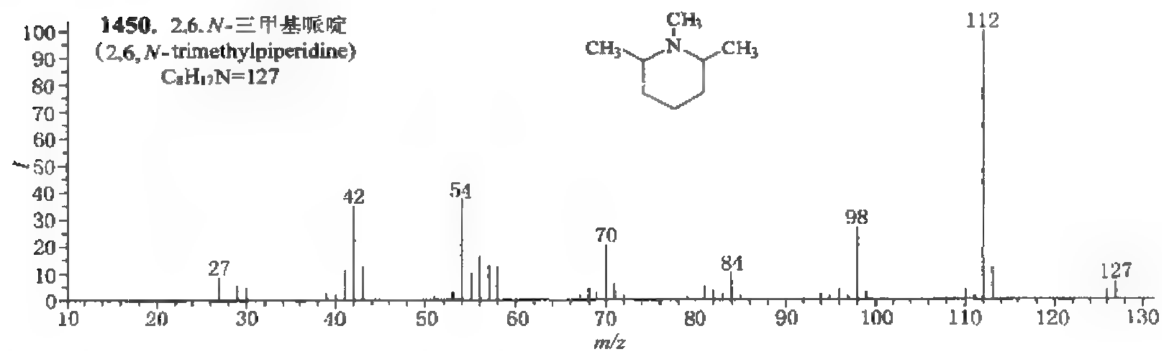
1447. 4-甲基哌啶
(4-methylpiperidine)
$C_6H_{13}N$=99
CH3
I
m/z

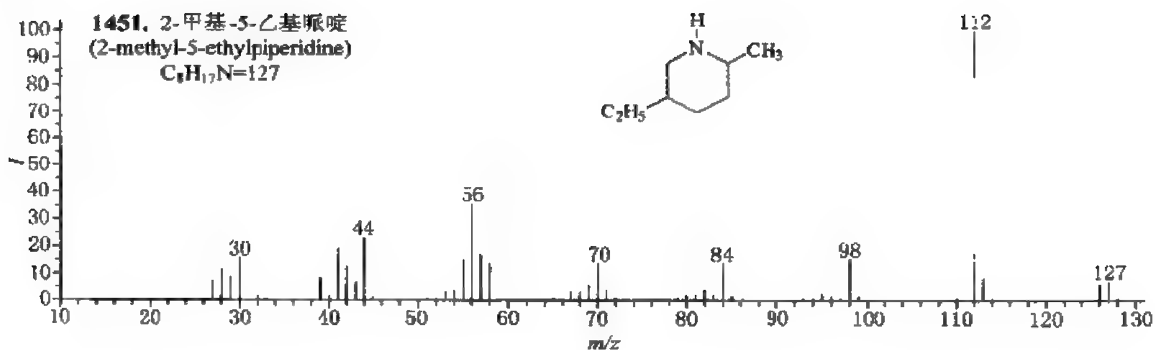
1448. 2,6-二甲基哌啶
(2,6-dimethylpiperidine)
$C_7H_{15}N$=113
CH3
I
m/z

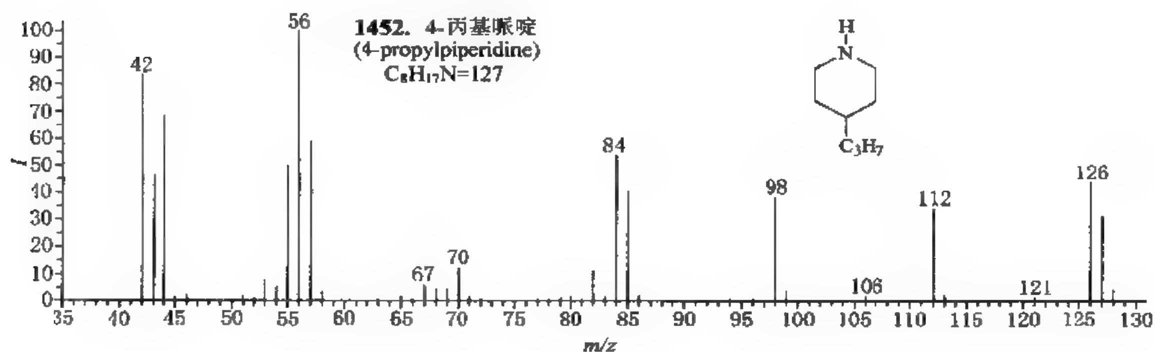



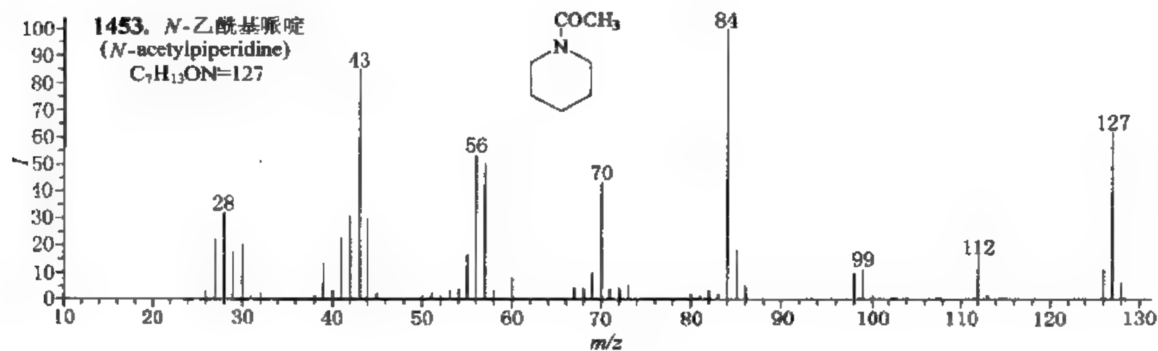
1449. 3,5-二甲基哌啶
(3,5-dimethylpiperidine)
$C_7H_{15}N$=113
CH3
I
m/z

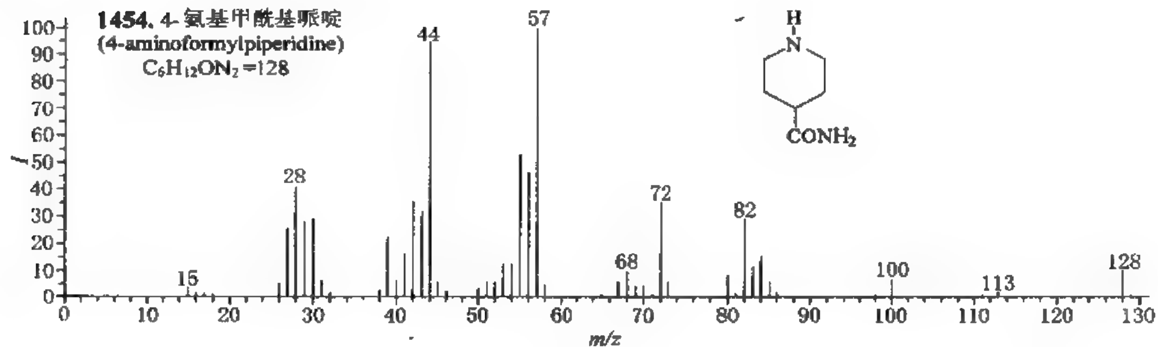



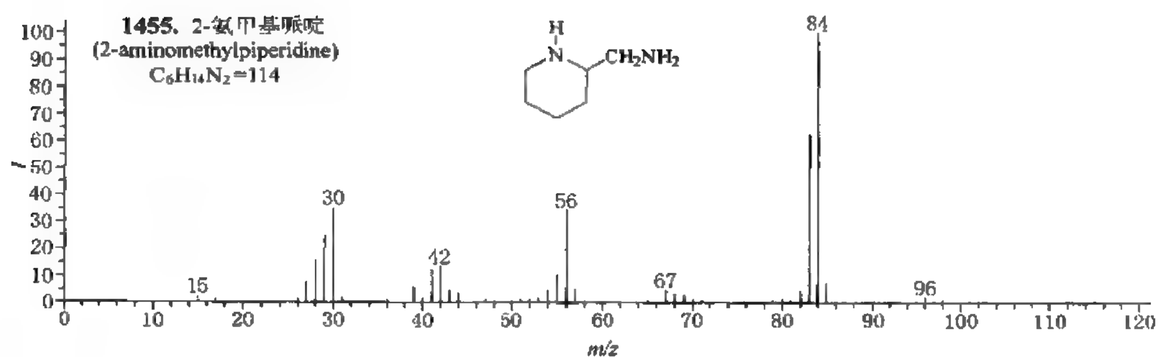
1450. 2,6,N-三甲基哌啶
(2,6,N-trimethylpiperidine)
$C_8H_{17}N$=127
CH3
I
m/z

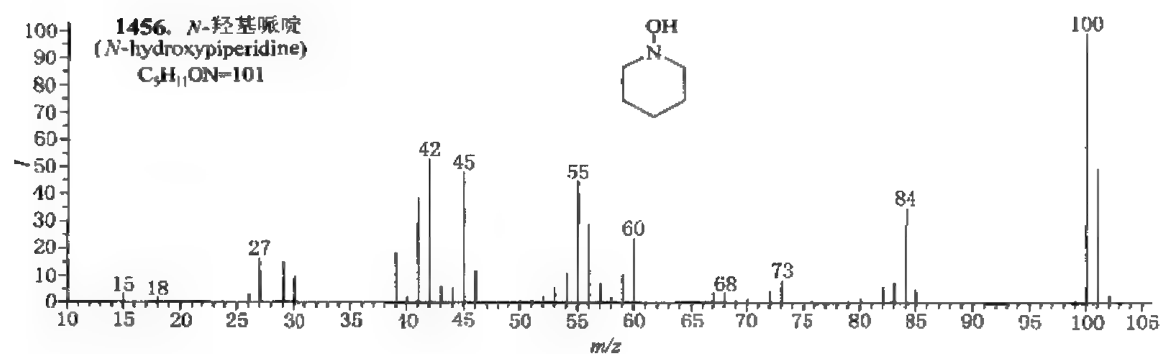

1451. 2-甲基-5-乙基哌啶
(2-methyl-5-ethylpiperidine)
$C_8H_{17}N$=127
H
N
$CH_3$
$C_2H_5$
112
56
44
30
70
84
98
127
I
m/z

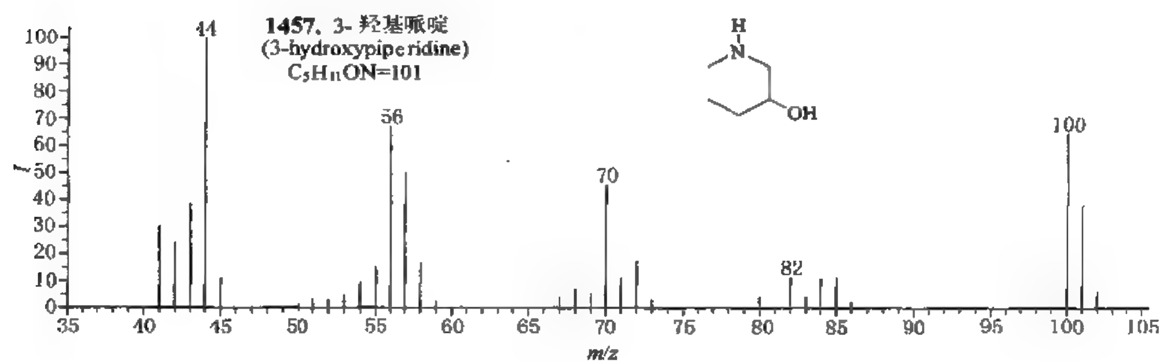

1452. 4-丙基哌啶
(4-propylpiperidine)
$C_8H_{17}N$=127
H
N
$C_3H_7$
56
42
84
98
112
126
67
70
106
121
I
m/z

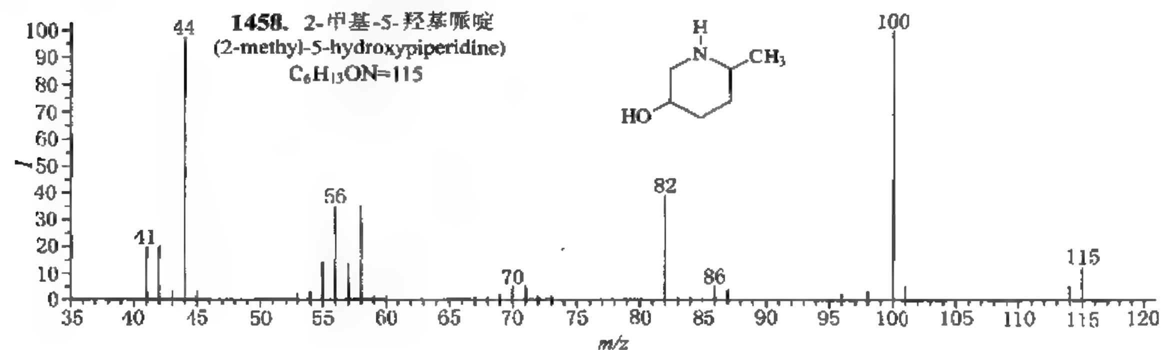

1453. N-乙酰基哌啶
(N-acetylpiperidine)
$C_7H_{13}ON$=127
$COCH_3$
N
84
43
56
70
28
99
112
127
I
m/z

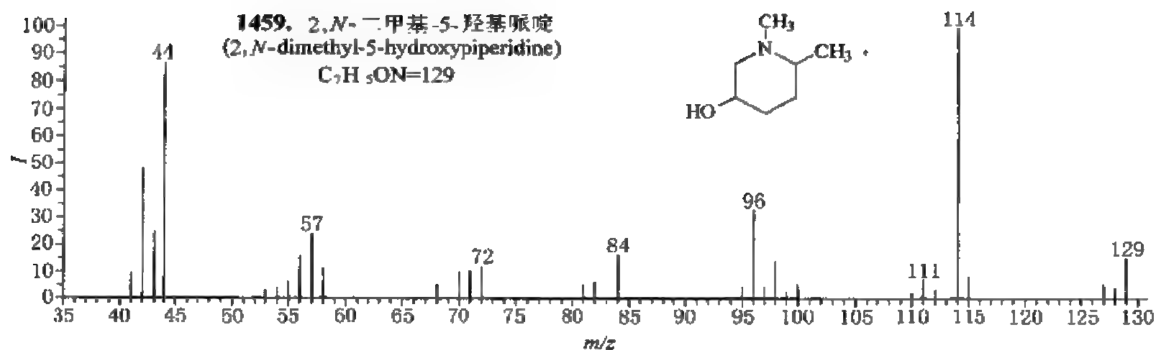

1454. 4-氨基甲酰基哌啶
(4-aminoformylpiperidine)
$C_6H_{12}ON_2$=128
H
N
$CONH_2$
57
44
28
72
82
68
15
100
113
128
I
m/z

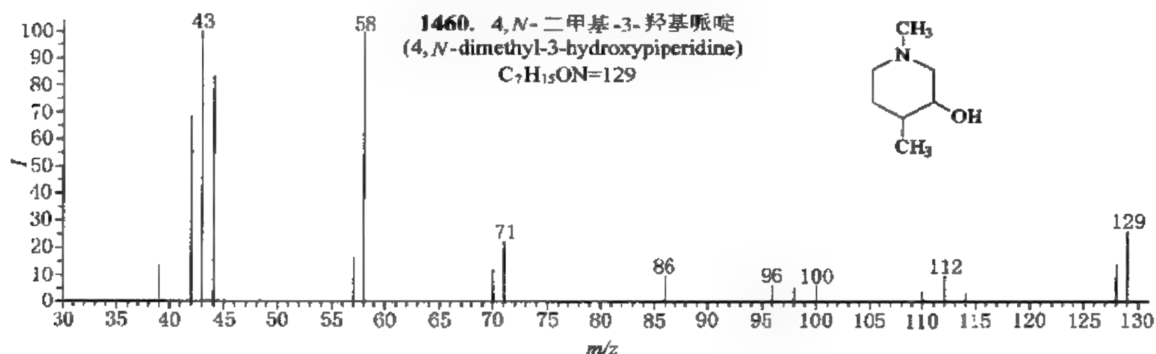

1455. 2-氨甲基哌啶
(2-aminomethylpiperidine)
$C_6H_{14}N_2$=114
H
N
$CH_2NH_2$
84
30
56
42
15
67
96
I
m/z

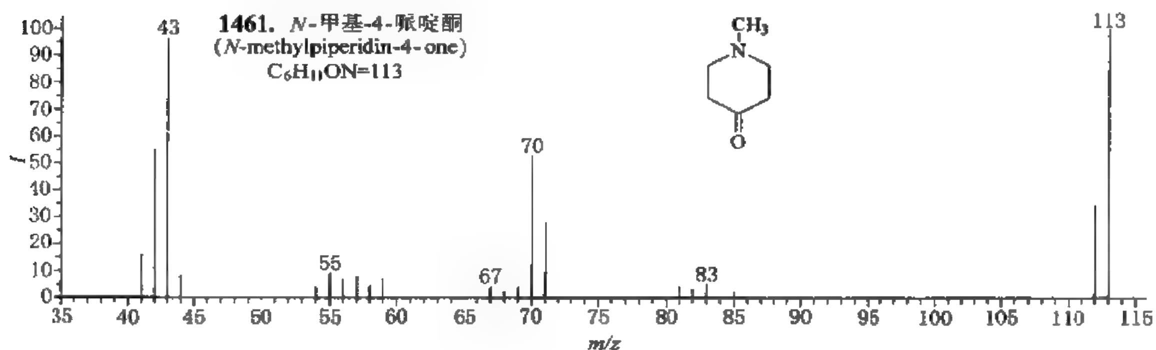

1456. N-羟基哌啶
(N-hydroxypiperidine)
$C_5H_{11}ON$=101
OH
N
100
42
45
55
84
60
27
73
15
18
68
I
m/z

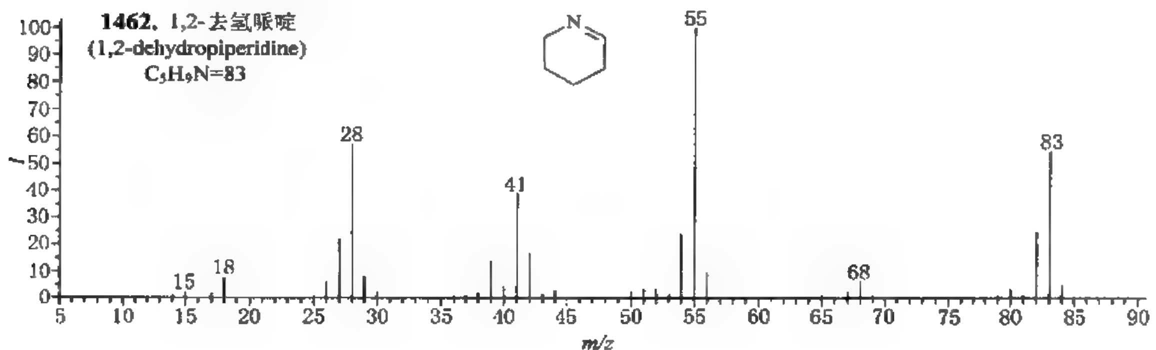

1457. 3-羟基哌啶
(3-hydroxypiperidine)
$C_5H_{11}ON$=101
H
N
OH
44
56
70
100
82
I
m/z

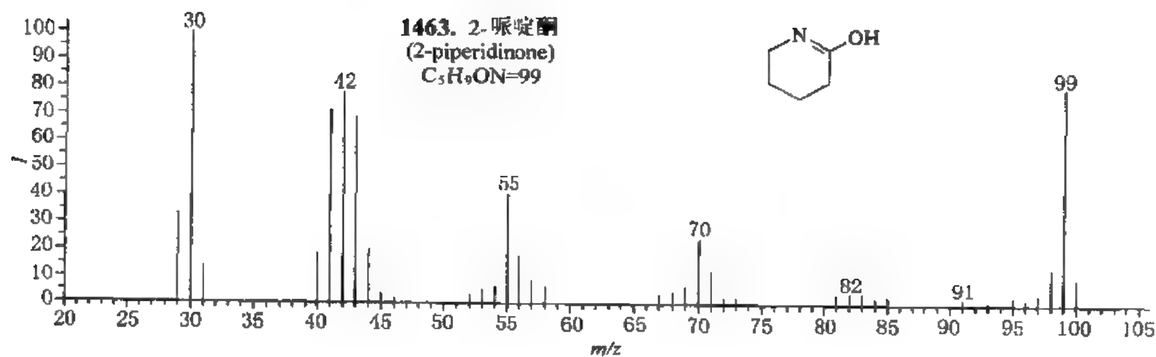

1458. 2-甲基-5-羟基哌啶
(2-methyl-5-hydroxypiperidine)
$C_6H_{13}ON$=115
H
N
$CH_3$
HO
44
100
56
82
41
70
86
115
I
m/z


1459. 2,N-二甲基-5-羟基哌啶
(2,N-dimethyl-5-hydroxypiperidine)
C7H15ON=129
CH3
N
CH3
HO
44
57
72
84
96
111
114
129
I
m/z

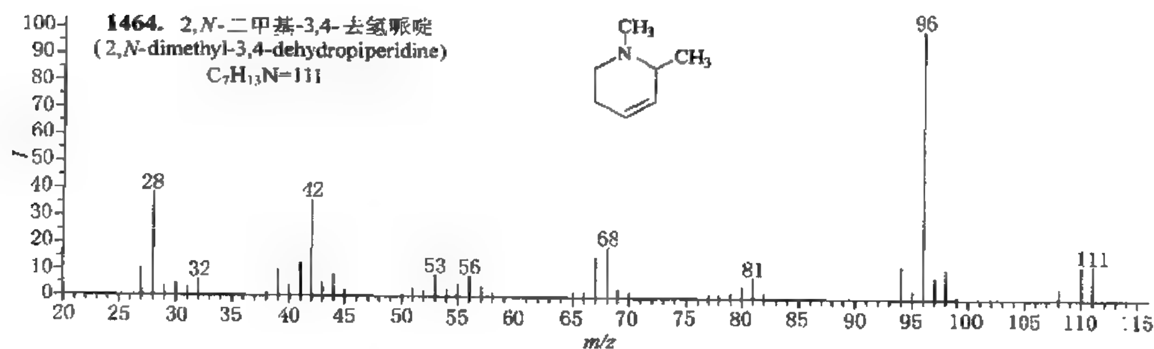

1460. 4,N-二甲基-3-羟基哌啶
(4,N-dimethyl-3-hydroxypiperidine)
C7H15ON=129
CH3
N
OH
CH3
43
58
71
86
96
100
112
129
I
m/z


1461. N-甲基-4-哌啶酮
(N-methylpiperidin-4-one)
C6H11ON=113
CH3
N
O
43
55
67
70
83
113
I
m/z

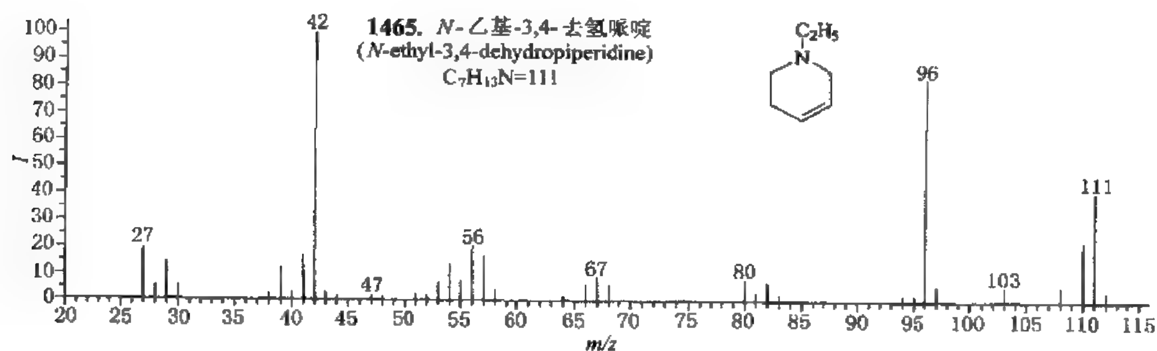

1462. 1,2-去氢哌啶
(1,2-dehydropiperidine)
C5H9N=83
N
15
18
28
41
55
68
83
I
m/z



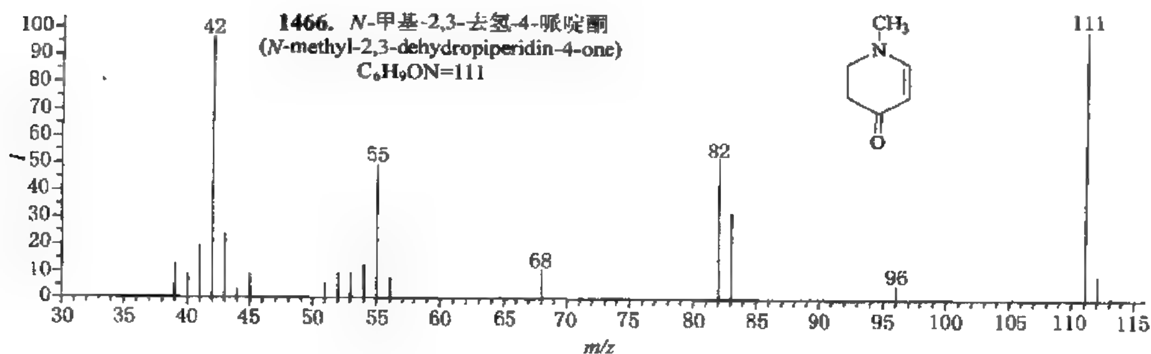
1463. 2-哌啶酮
(2-piperidinone)
$C_5H_9ON$=99
N
OH
30
42
55
70
82
91
99
I
m/z

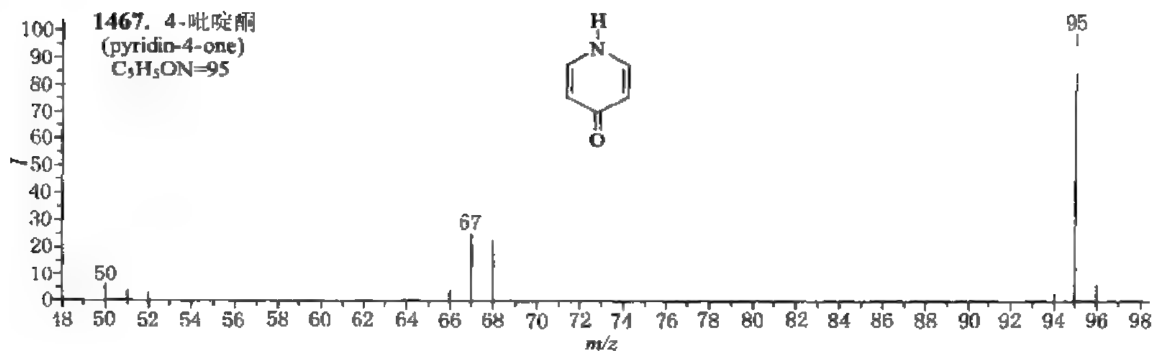
1464. 2,N-二甲基-3,4-去氢哌啶
(2,N-dimethyl-3,4-dehydropiperidine)
$C_7H_{13}N$=111
$CH_3$
N
$CH_3$
28
32
42
53
56
68
81
96
111
I
m/z

1465. N-乙基-3,4-去氢哌啶
(N-ethyl-3,4-dehydropiperidine)
$C_7H_{13}N$=111
$C_2H_5$
N
27
42
47
56
67
80
96
103
111
I
m/z

1466. N-甲基-2,3-去氢-4-哌啶酮
(N-methyl-2,3-dehydropiperidin-4-one)
$C_6H_9ON$=111
$CH_3$
N
O
42
55
68
82
96
111
I
m/z




## 第二节　氮杂环烯和氮杂芳环类

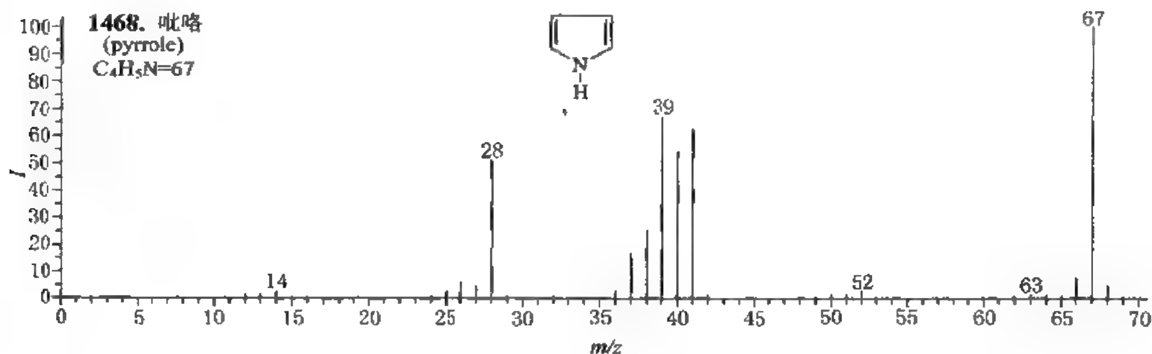
### 一、吡　咯　类

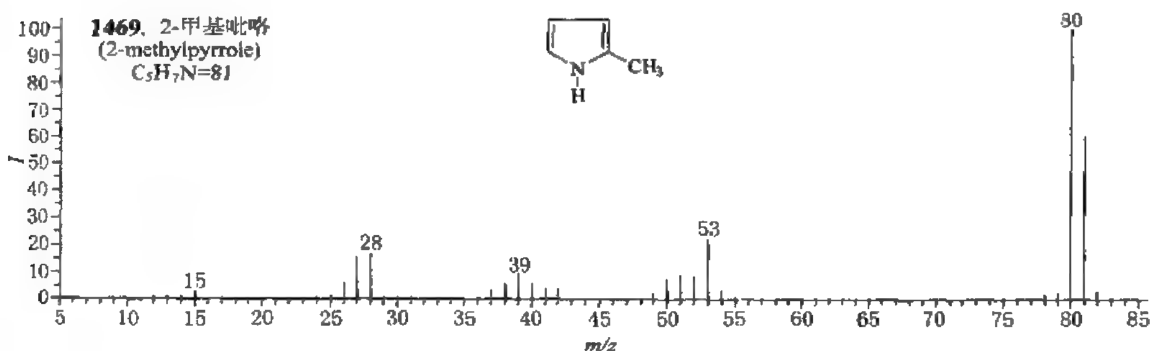
（1）吡咯（1468）自身的主要裂解是 $M-C_2H_2$，M—CNH 和 $M-CNH_2$。

（2）甲基吡咯类（1469，1470）的 M—H 离子很强，其次是 M—H—CNH，*N*-甲基化合物（1471）有 $CH{\equiv}\overset{+}{N}CH_3$ 离子。

（3）二甲基吡咯类（1472～1474）有 M—H，$M-CH_3$，M—H—CNH 和 $M-CH_3-CNH$ 离子，四甲基吡咯（1475）的主要离子是 M—H，$M-CH_3$，$M-CH_3CN$ 和 $M-CH_3-CH_3CN$。

（4）3 个乙基吡咯化合物（1476～1478）的主要离子是 $M-CH_3$，$M-C_2H_4$ 和 $M-CH_3-CNH$。



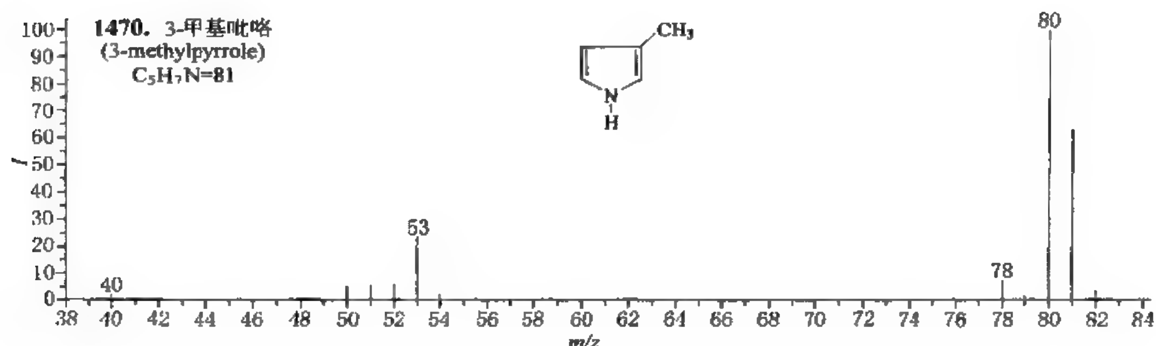
（5）乙基二甲基吡咯类（1479～1481）的主要离子是 $M-CH_3$，其他离子均很弱。

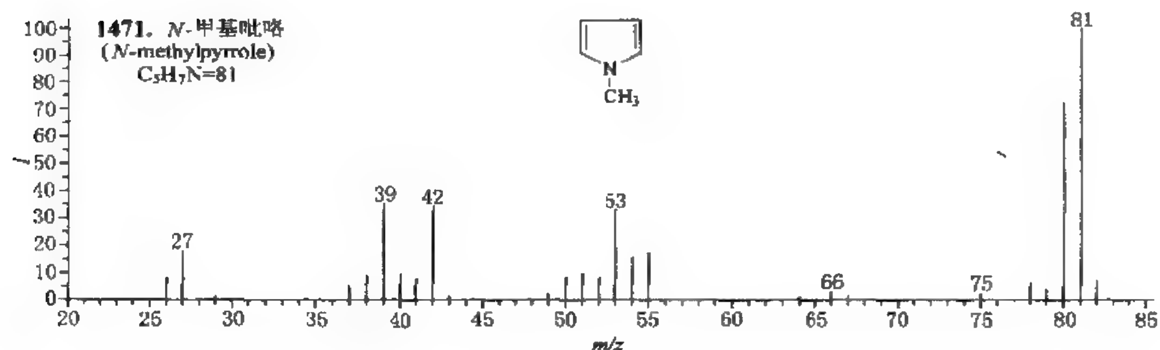
（6）*N*-丁基吡咯（1482）的主要离子是 $M-C_3H_6$ 和 $M-C_3H_7$。

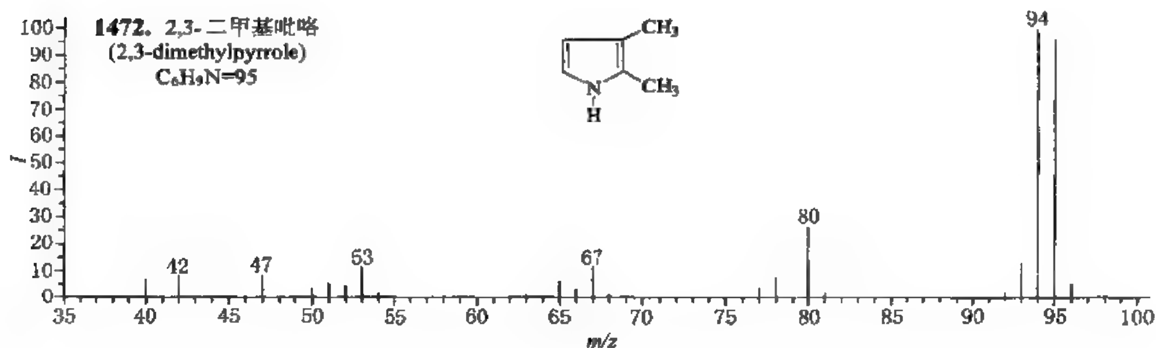
（7）*N*-甲基-2-乙酰基吡咯（1483）的裂解途径是 $M-CH_3-CO-CNH$ 或 $M-CH_3-CO-CNCH_3$。

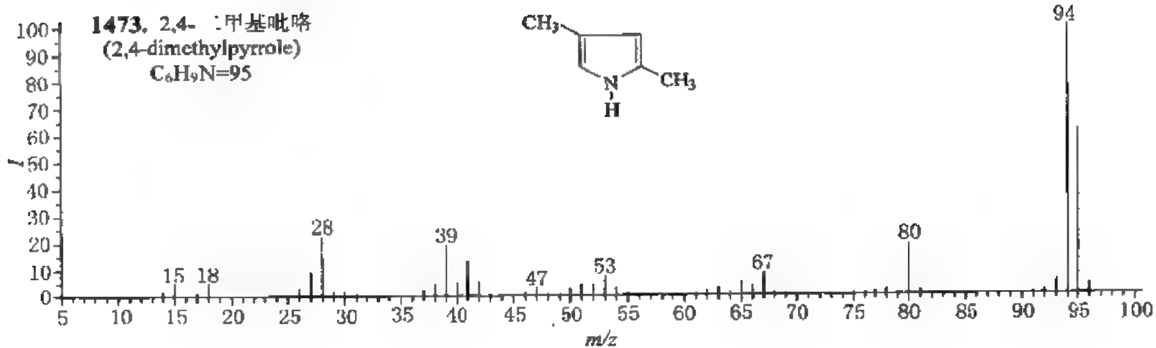
（8）2-羧基吡咯（1484）的裂解途径是 $M-OH-CO-H$。

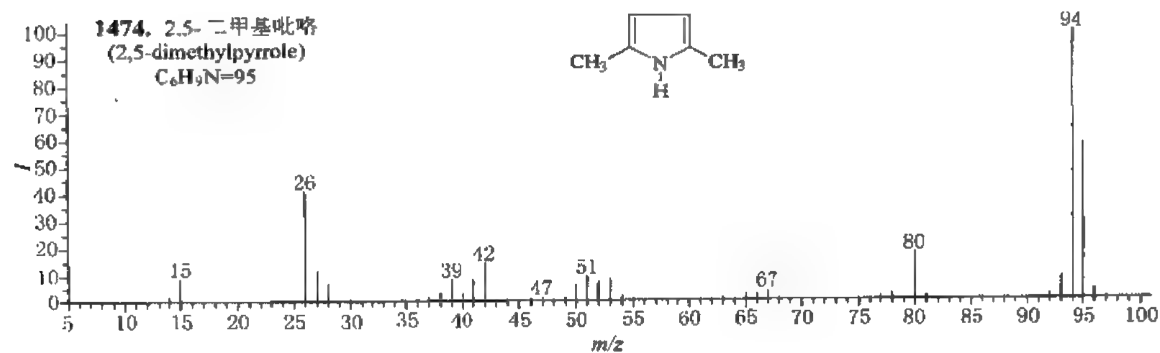
（9）二吡咯甲烷（1485）的裂解是失去吡咯基。

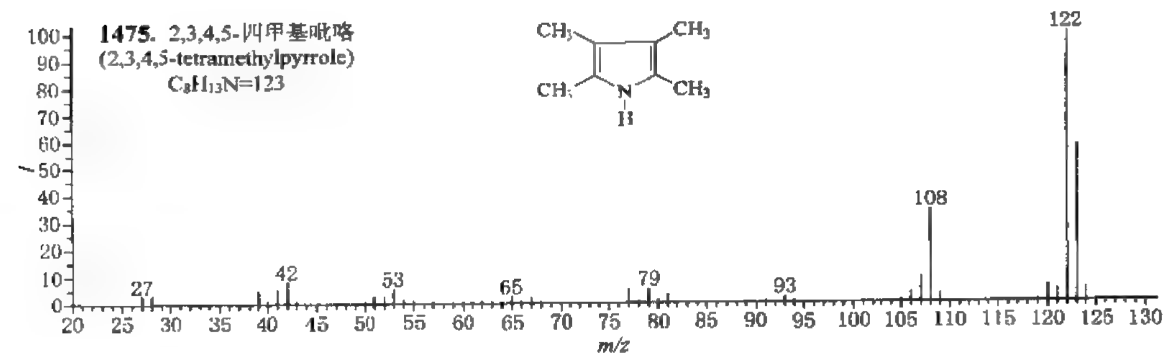


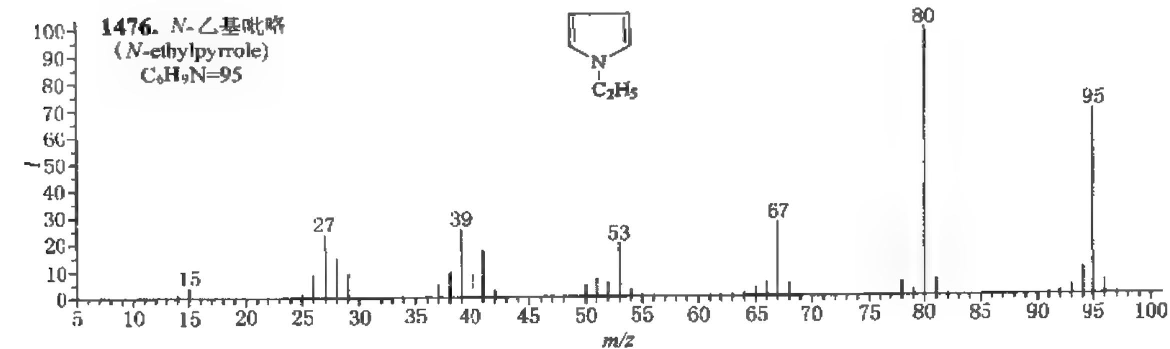



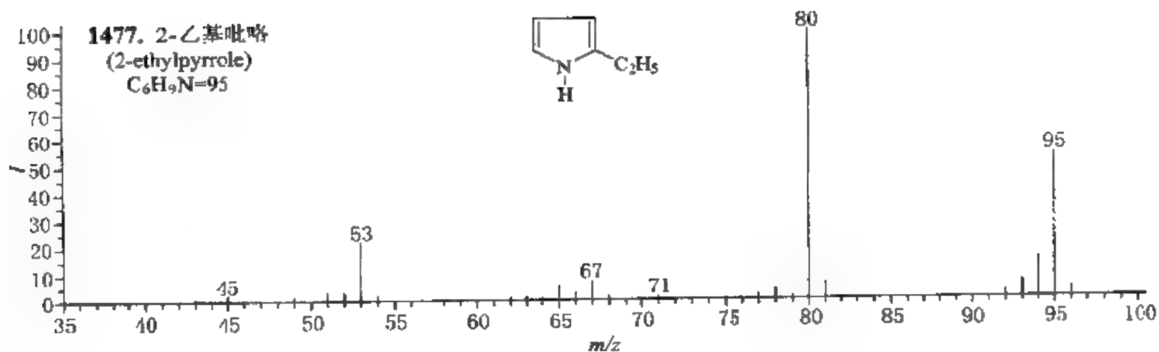



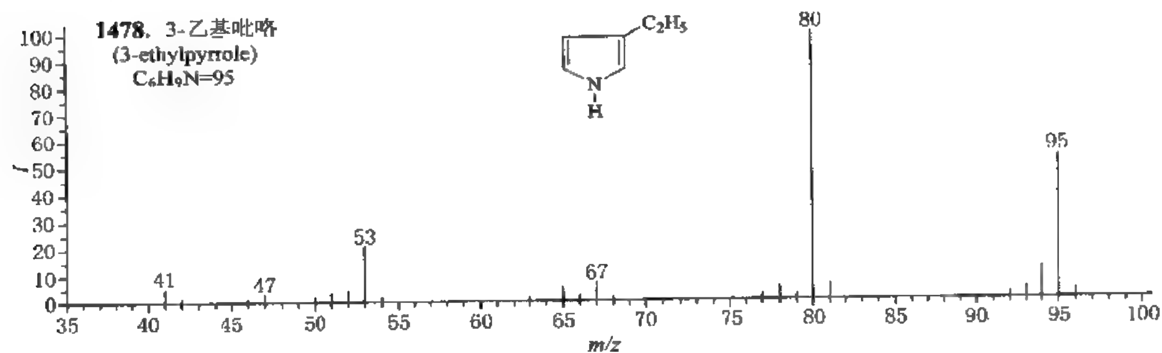

1473. 2,4-二甲基吡咯
(2,4-dimethylpyrrole)
$C_6H_9N$=95
CH₃
CH₃
N
H
I
m/z
94
80
67
53
47
39
28
15
18

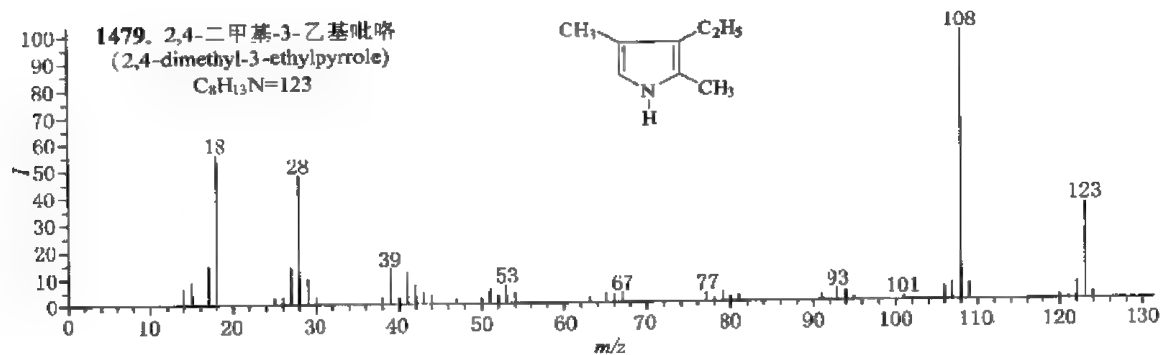

1474. 2,5-二甲基吡咯
(2,5-dimethylpyrrole)
$C_6H_9N$=95
CH₃
CH₃
N
H
I
m/z
94
80
67
51
47
42
39
26
15

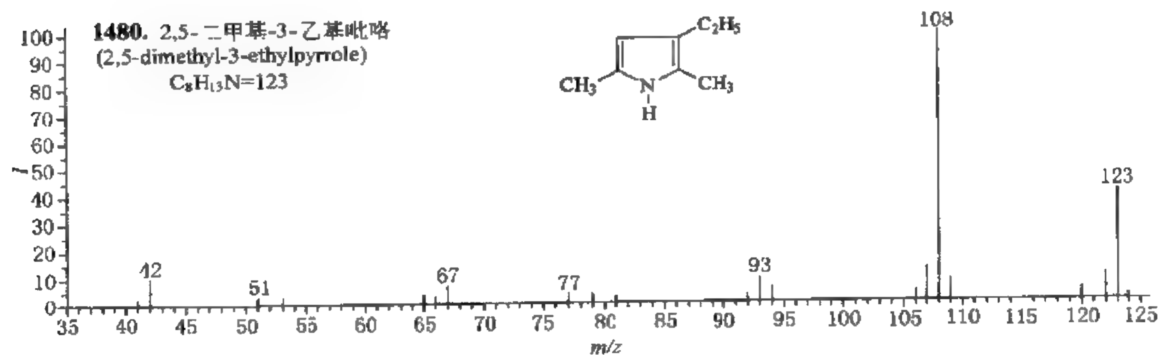

1475. 2,3,4,5-四甲基吡咯
(2,3,4,5-tetramethylpyrrole)
$C_8H_{13}N$=123
CH₃
CH₃
CH₃
CH₃
N
H
I
m/z
122
108
93
79
65
53
42
27

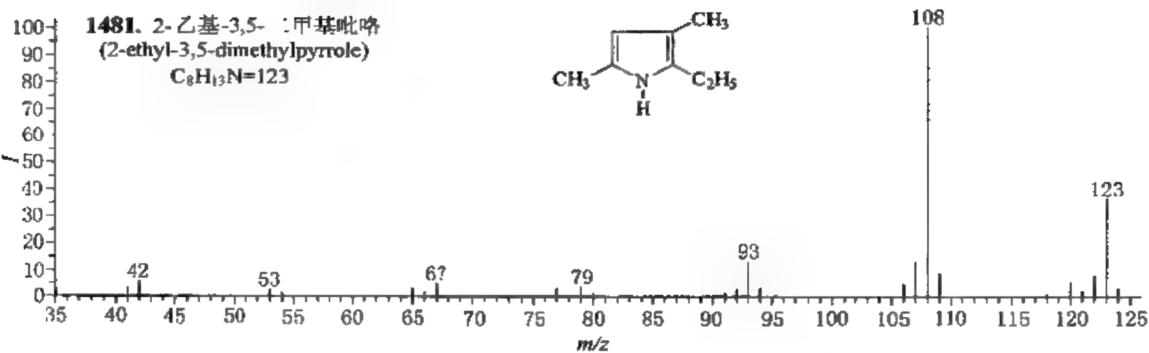

1476. N-乙基吡咯
(N-ethylpyrrole)
$C_6H_9N$=95
N
C₂H₅
I
m/z
80
95
67
53
39
27
15

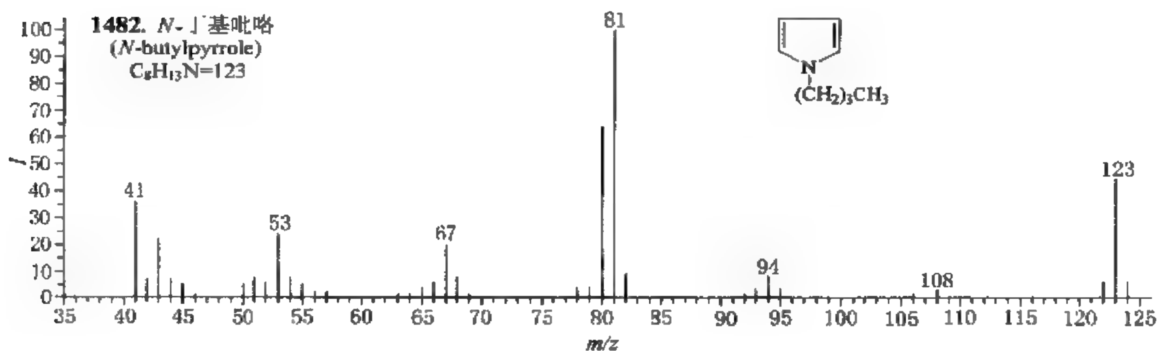

1477. 2-乙基吡咯
(2-ethylpyrrole)
$C_6H_9N$=95
$C_2H_5$
N
H
80
95
53
45
67
71
I
m/z

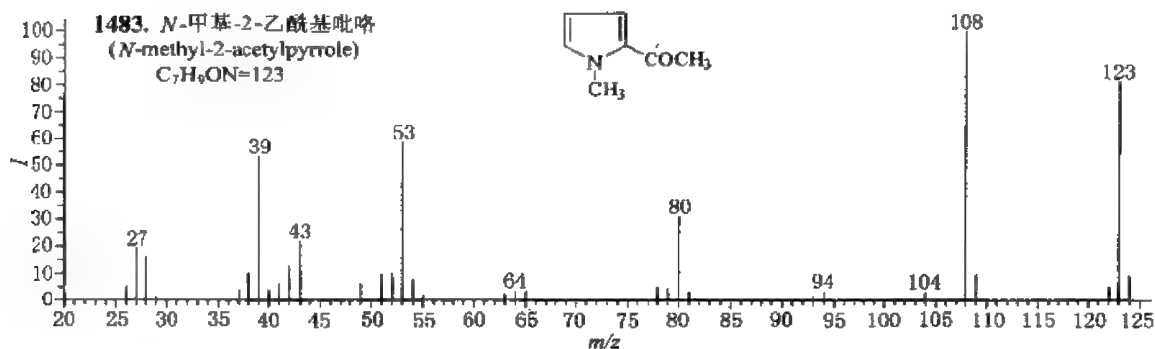

1478. 3-乙基吡咯
(3-ethylpyrrole)
$C_6H_9N$=95
$C_2H_5$
N
H
80
95
53
41
47
67
I
m/z

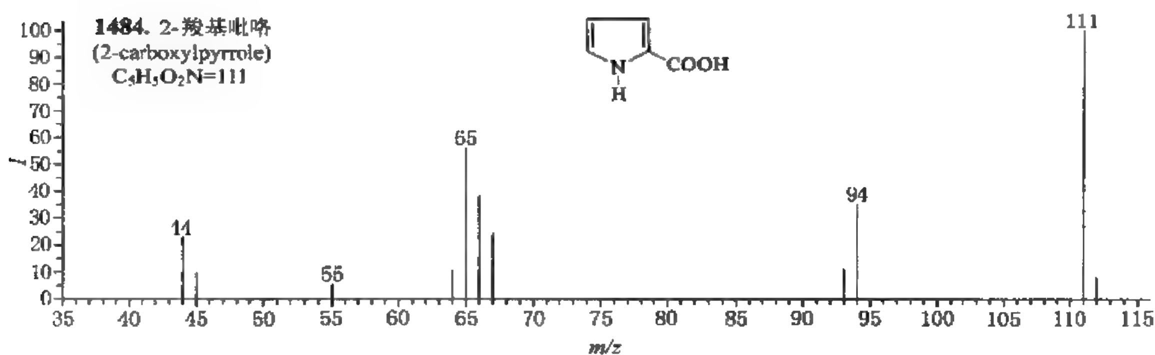

1479. 2,4-二甲基-3-乙基吡咯
(2,4-dimethyl-3-ethylpyrrole)
$C_8H_{13}N$=123
$CH_3$
$C_2H_5$
N
H
$CH_3$
108
18
28
123
39
53
67
77
93
101
I
m/z

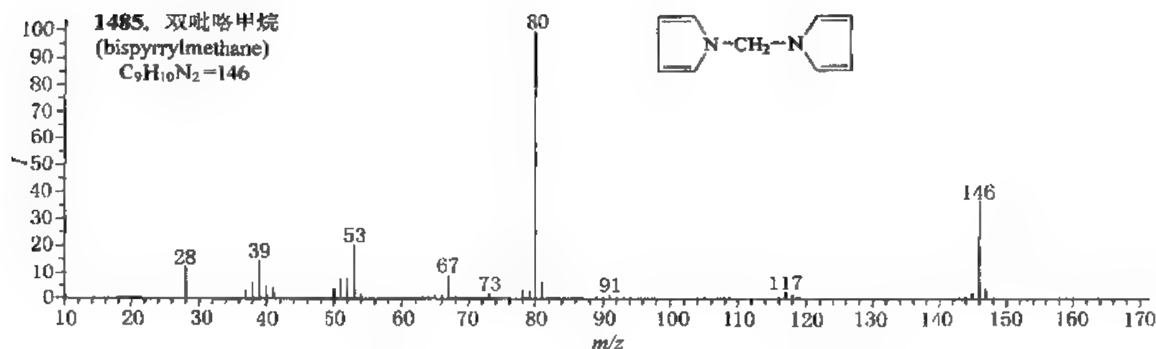

1480. 2,5-二甲基-3-乙基吡咯
(2,5-dimethyl-3-ethylpyrrole)
$C_8H_{13}N$=123
$C_2H_5$
$CH_3$
N
H
$CH_3$
108
123
42
51
67
77
93
I
m/z


1481. 2-乙基-3,5-二甲基吡咯
(2-ethyl-3,5-dimethylpyrrole)
C8H13N=123
CH3
CH3
N
H
C2H5
108
123
93
42
53
67
79
I
m/z


1482. N-丁基吡咯
(N-butylpyrrole)
C8H13N=123
N
(CH2)3CH3
81
123
41
53
67
94
108
I
m/z


1483. N-甲基-2-乙酰基吡咯
(N-methyl-2-acetylpyrrole)
C7H9ON=123
N
CH3
COCH3
108
123
39
53
27
43
80
64
94
104
I
m/z


1484. 2-羧基吡咯
(2-carboxylpyrrole)
C5H5O2N=111
N
H
COOH
111
65
94
44
55
I
m/z




## 二、吡 啶 类

(1) 吡啶 (1486) 本身的裂解只有 M—CHN 和 M—CHN—H。

(2) 甲基 (1487～1489)、二甲基 (1490～1495) 和三甲基 (1496～1498) 吡啶的裂解途径是 M—H—CHN—$C_2H_5$ 和 M—$CH_3$—CHN—$C_2H_2$。

(3) 乙基吡啶类 (1500, 1501) 的两条裂解途径是 M—$CH_3$—CHN—$C_2H_2$ 和 M—$C_2H_4$—CHN。2-甲基-6-乙基吡啶 (1502) 的裂解途径是 M—H—CHN—$C_2H_4$—$C_2H_2$，甲基必须重排到别的位置上。无 2,6 位取代的化合物 (1503～1505) 的裂解途径是 M—$CH_3$—CHN—$CH_3C{\equiv}CH$。

(4) 丙基吡啶类 (1506, 1507) 的主要裂解是麦氏重排失去乙烯，然后失去 CHN，4-丙基吡啶的 M—$C_2H_5$ 离子也较强，并能再失去 CHN。

(5) 氨基吡啶类 (1508～1510) 的裂解途径是 M—CNH—$C_2H_2$，甲基氨基二取代吡啶类 (1511～1514) 的裂解都是 M—CNH—H。

(6) 4-二甲氨基吡啶 (1516) 的两条裂解途径是 M—H—CHN 和 M—$CH_3NCH_3$—CHN。

(7) 氨基乙基吡啶 (1517) 的裂解途径是 M—$CH_3$—CHN，离子 $m/z$ 44 ( $CH_3CH{=}\overset{+}{N}H_2$ ) 亦很强。

(8) 羟基吡啶类 (1518, 1519) 既能失去 CHN，也能失去一氧化碳，甲基羟基二取代物 (1520～1523) 的主要裂解都是失去甲酰基并再失去 CHN，甲基二羟基取代物 (1524) 尚有 M—$NCCH_3$ 离子。羟基吡啶乙酸酯 (1525) 的 3 个碎片离子是 M—$CH_2CO$，M—$CH_2CO$—CO 和 $CH_3CO^+$。

(9) 甲氧基吡啶类 (1526, 1527) 的裂解是 M—$CH_3$—CO 和 M—$CH_2O$，乙氧基取代物 (1528)的裂解是 M—$CH_3$，麦氏重排裂解得 M—$C_2H_4$，并能失去一氧化碳，离子 M—$CH_2CH_2O$ 和 M—$C_2H_5O$ 也较强。

(10) 乙烯基吡啶类 (1529～1531) 的裂解是 M—$C_2H_2$—CHN 和 M—$C_2H_3$—CHN。

(11) 吡啶甲醛类 (1532, 1533) 的裂解途径是 M—H—CO—CHN 和 M—H—CO—$C_2H_2$。

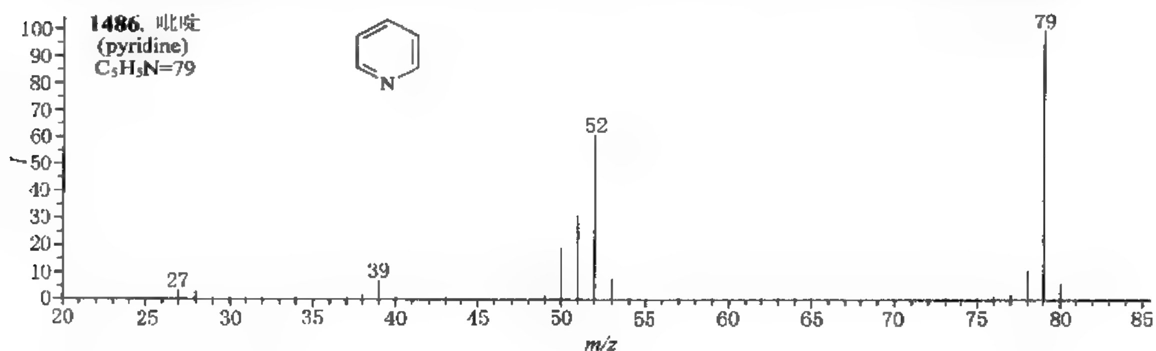
(12) 二氨基吡啶类 (1534～1536) 都是连续失去 2 分子 CNH，二羟基吡啶 (1537) 则是失去 2 分子一氧化碳。

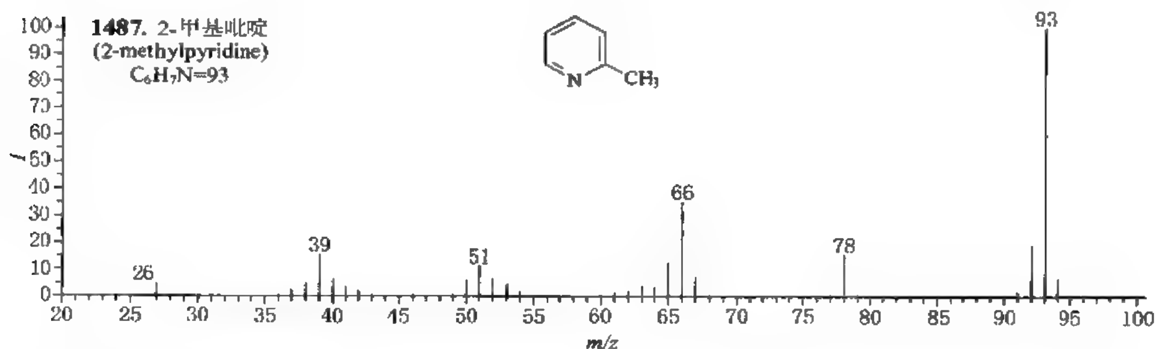
(13) 2-乙酰基吡啶 (1538) 的裂解途径是 M—$CH_2CO$—CHN 和 M—$CH_3CO$—CHN，其他位置的取代者 (1539, 1540) 的裂解途径是 M—$CH_3$—CO—CHN。3-丙酰基取代者 (1541) 的裂解途径是 M—$C_2H_5$—CO—CHN。

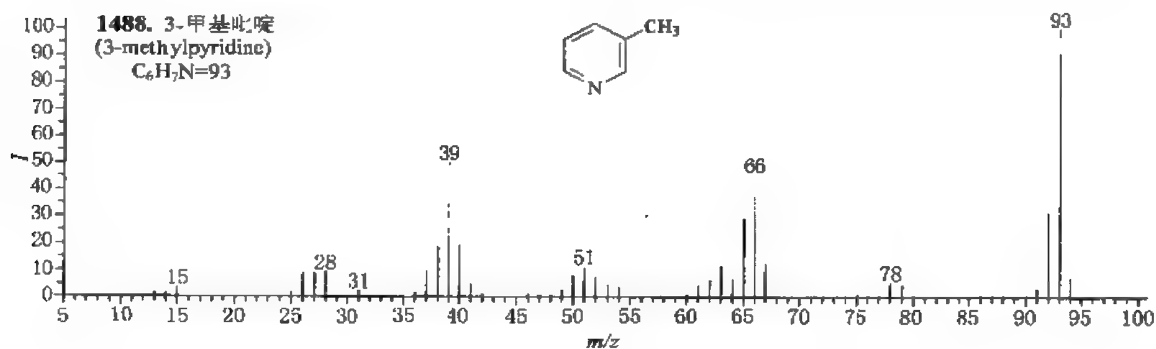
(14) 多氟取代的吡啶类（1542，1543）都有 M－F，M－CHN，M－FCN 和 M－$CF_3$ 离子，最后离子的产生机制尚不清楚。氯和溴取代的吡啶类（1544～1557）一般失卤原子，再失 CHN，或连续失卤、失卤化氢和失乙炔。

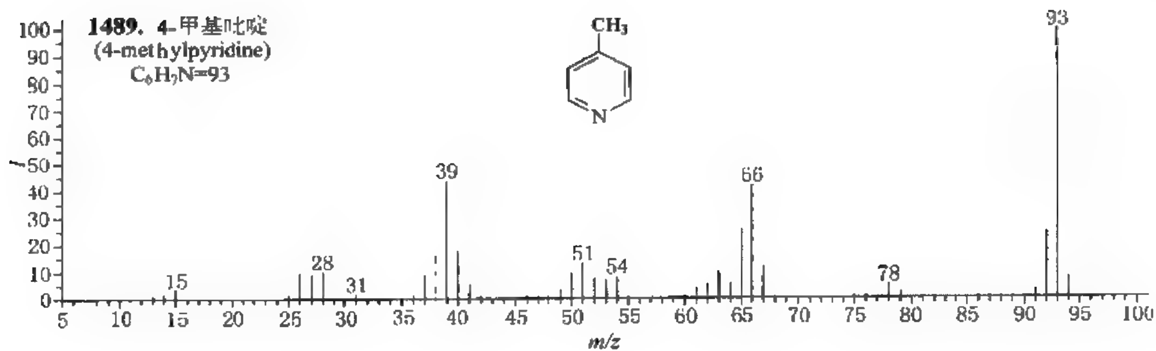
(15) 2-吡啶羧酸（1558）的主要裂解是失一氧化碳和羧基，然后再失去 CHN。其他位置的取代者（1559，1560）的裂解途径是 M－OH－CO－CHN。6-甲基-2-吡啶羧酸（1561）的裂解与 2-吡啶羧酸（1558）的相同。吡啶羧酸甲酯（1562）的裂解途径是 M－$OCH_3$－CO－CHN，吡啶羧酸乙酯（1563）的裂解也是这样，即 M－$OC_2H_5$－CO－CHN，但另有麦氏重排离子 M－$C_2H_4$。菸酸异戊酯（1564）则多了一个离子 $m/z$ 124，它可能具有（OH, C+, OH, N）结构。菸酰胺(1565)和 4-吡啶甲酰胺(1566)的裂解与吡啶甲酸类的相同，即 M－$NH_2$－CO－CHN，另有离子 $NH_2$—C≡$\bar{O}$。

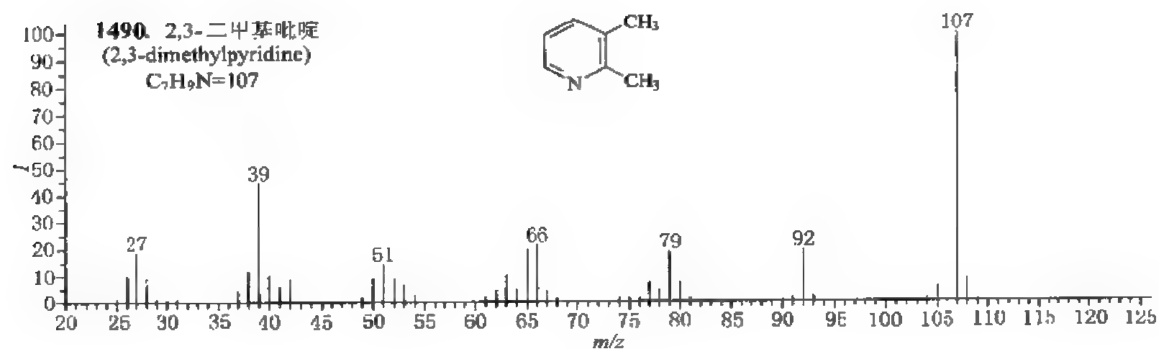
(16) 硝基吡啶（1567）有 M－NO－CO－CHN 和 M－$NO_2$－CHN 的裂解途径。

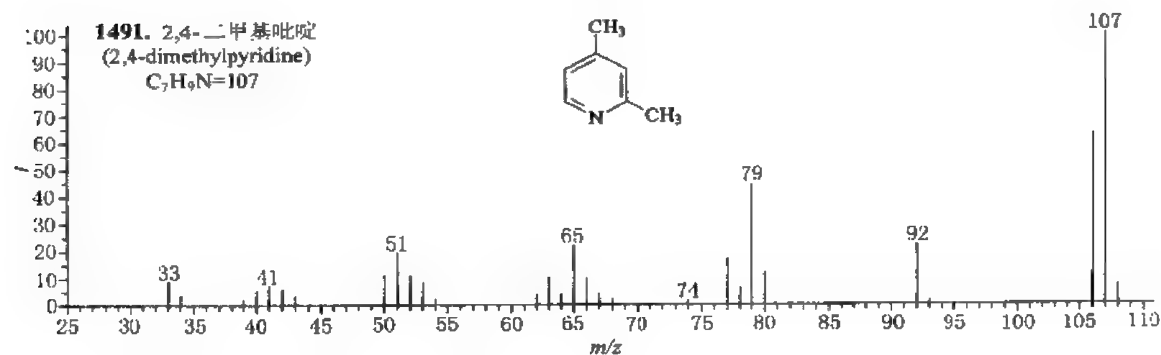


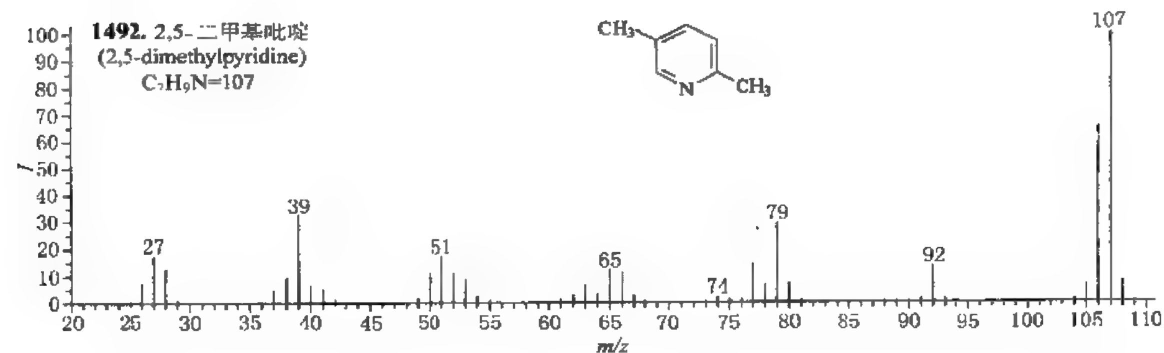



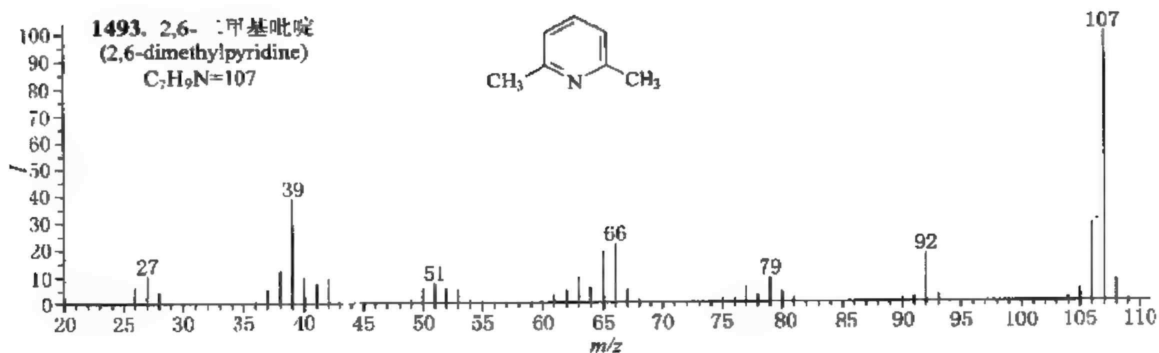



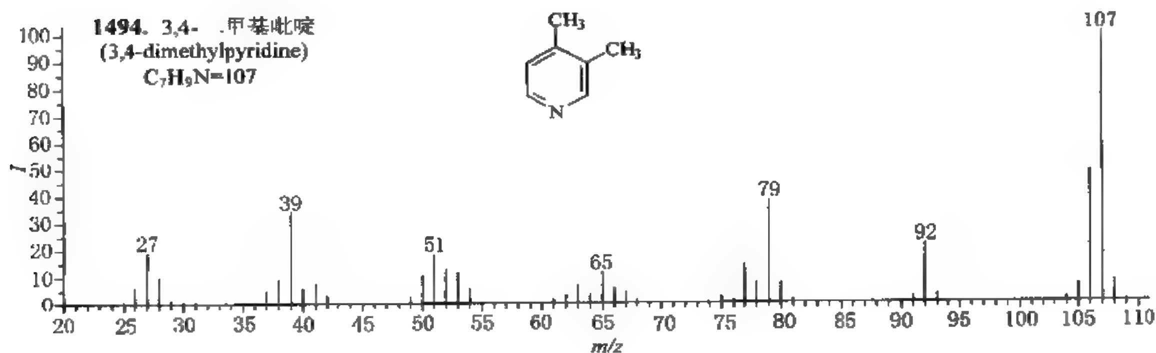

1489. 4-甲基吡啶
(4-methylpyridine)
C6H7N=93
CH3
N
93
39
66
51
54
78
28
31
15
m/z
I

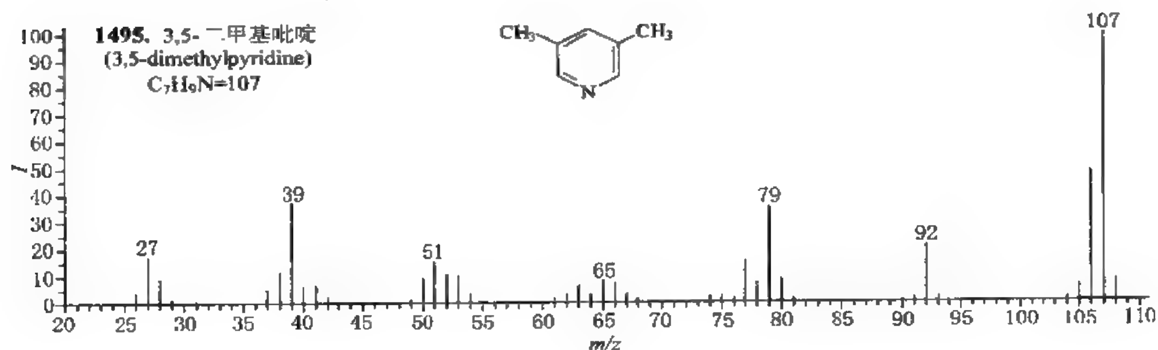

1490. 2,3-二甲基吡啶
(2,3-dimethylpyridine)
C7H9N=107
CH3
N
CH3
107
39
27
51
66
79
92
m/z
I

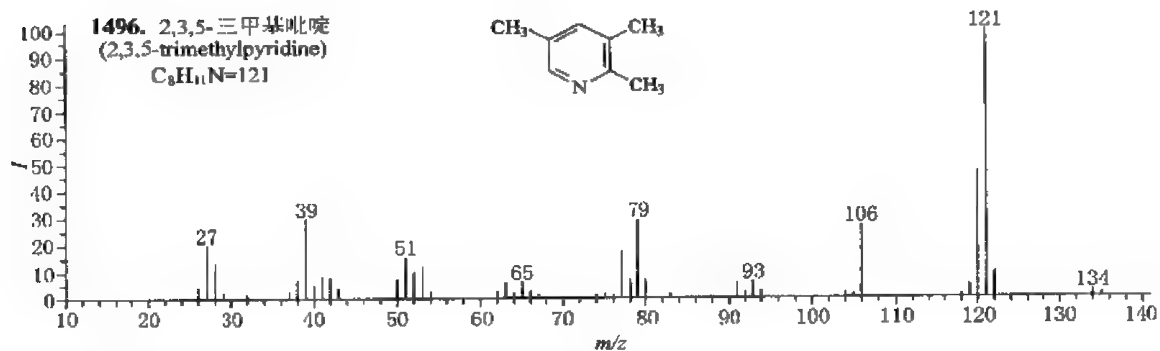

1491. 2,4-二甲基吡啶
(2,4-dimethylpyridine)
C7H9N=107
CH3
N
CH3
107
79
51
65
92
33
41
74
m/z
I

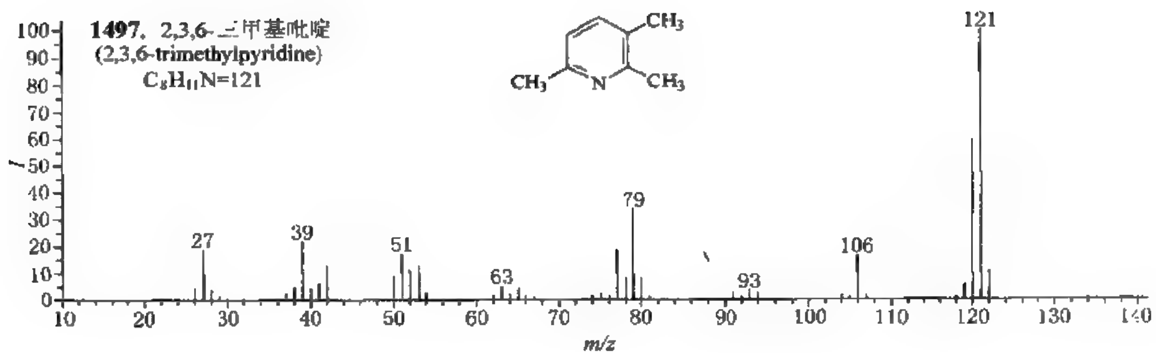

1492. 2,5-二甲基吡啶
(2,5-dimethylpyridine)
C7H9N=107
CH3
N
CH3
107
39
79
27
51
65
92
74
m/z
I


1493. 2,6-二甲基吡啶
(2,6-dimethylpyridine)
C7H9N=107
CH3
N
CH3
107
39
27
51
66
79
92
I
m/z

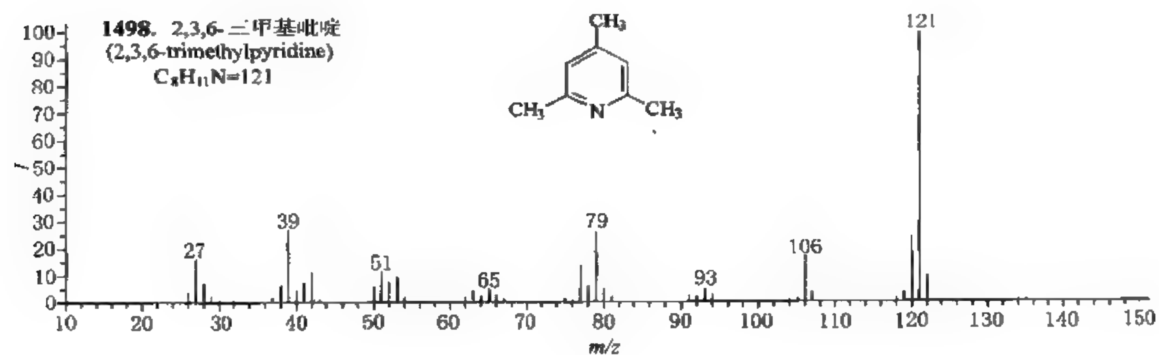

1494. 3,4-二甲基吡啶
(3,4-dimethylpyridine)
C7H9N=107
CH3
CH3
N
107
27
39
51
65
79
92
I
m/z


1495. 3,5-二甲基吡啶
(3,5-dimethylpyridine)
C7H9N=107
CH3
CH3
N
107
27
39
51
65
79
92
I
m/z

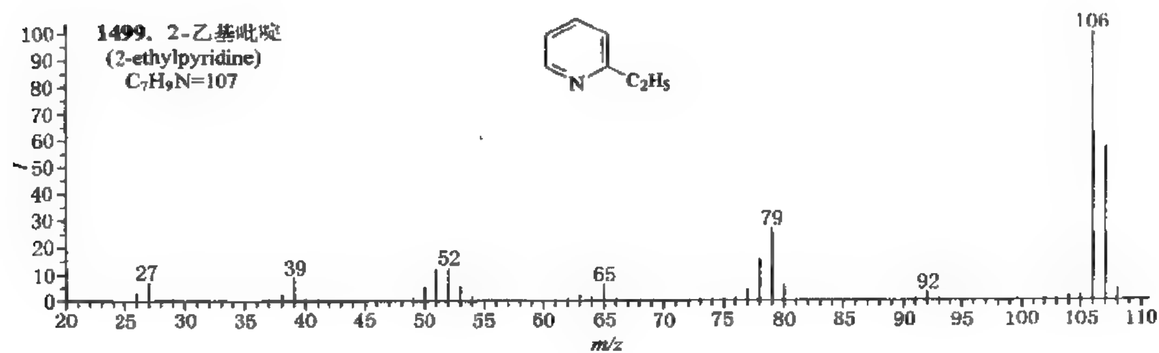

1496. 2,3,5-三甲基吡啶
(2,3,5-trimethylpyridine)
C8H11N=121
CH3
CH3
N
CH3
121
27
39
51
65
79
93
106
134
I
m/z



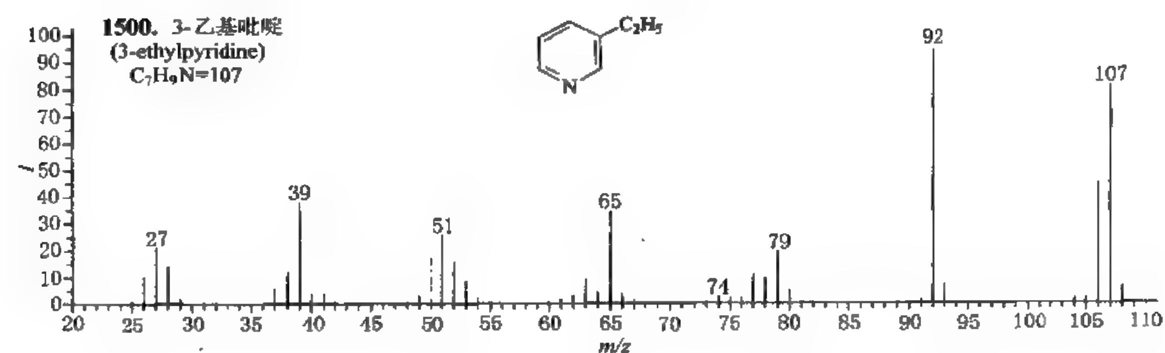
1497. 2,3,6-三甲基吡啶
(2,3,6-trimethylpyridine)
$C_8H_{11}N$=121
$CH_3$
$CH_3$
N
$CH_3$
121
79
27
39
51
63
93
106
I
m/z

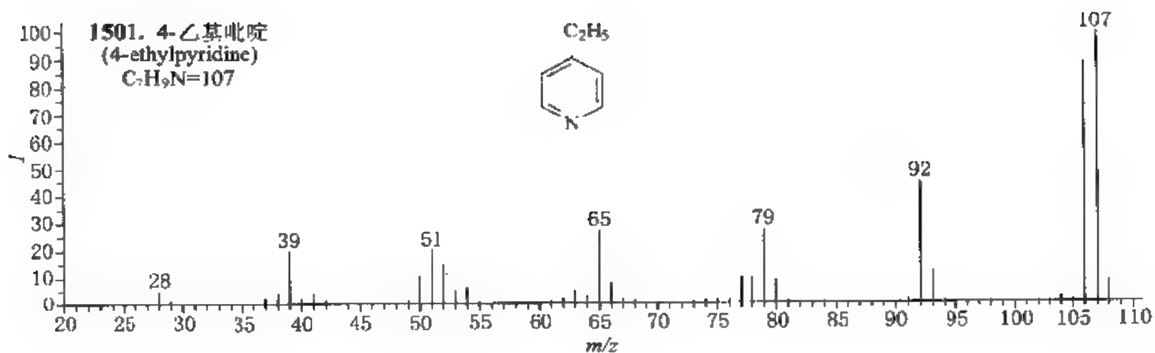
1498. 2,3,6-三甲基吡啶
(2,3,6-trimethylpyridine)
$C_8H_{11}N$=121
$CH_3$
$CH_3$
N
$CH_3$
121
27
39
51
65
79
93
106
I
m/z

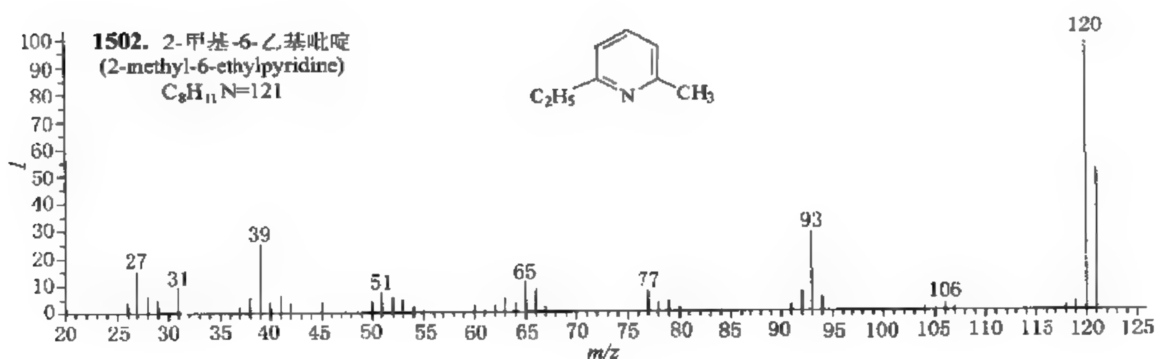



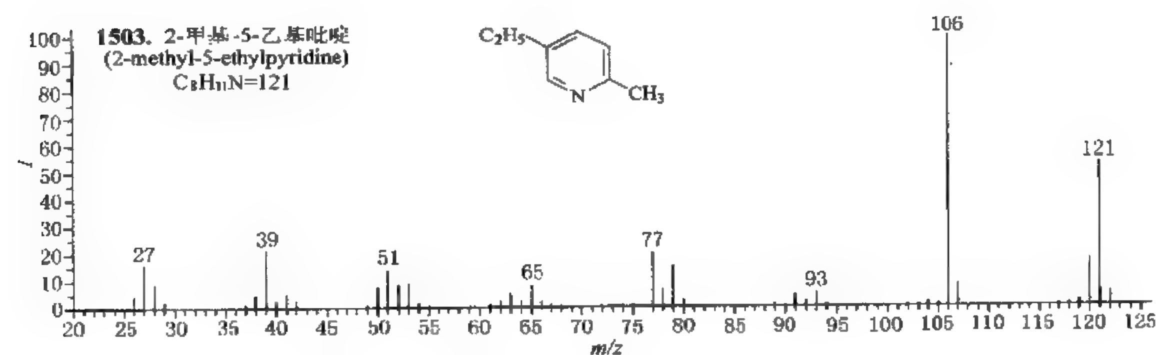
1499. 2-乙基吡啶
(2-ethylpyridine)
$C_7H_9N$=107
N
$C_2H_5$
106
27
39
52
65
79
92
I
m/z

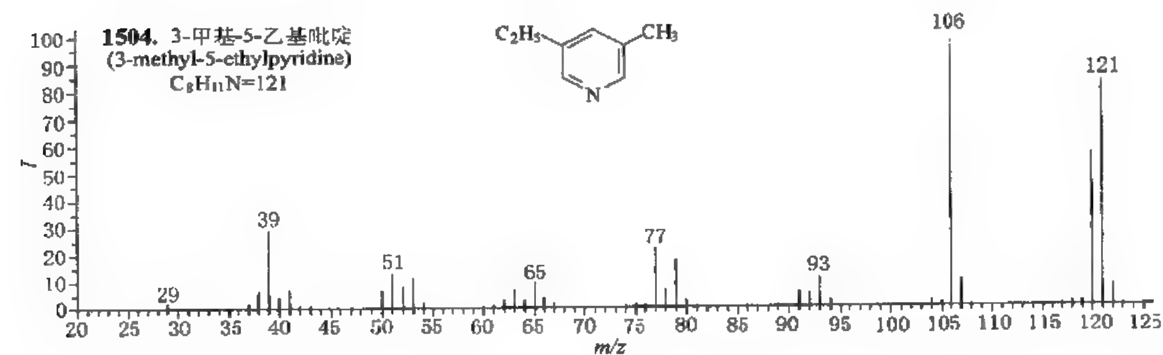



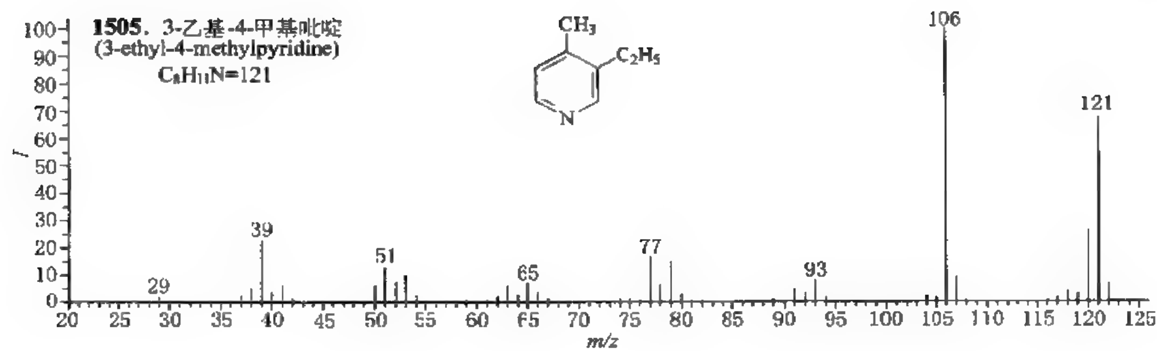
1500. 3-乙基吡啶
(3-ethylpyridine)
$C_7H_9N$=107
$C_2H_5$
N
92
107
27
39
51
65
74
79
I
m/z


1501. 4-乙基吡啶
(4-ethylpyridine)
C7H9N=107
C2H5
N
I
m/z
107
92
79
65
51
39
28

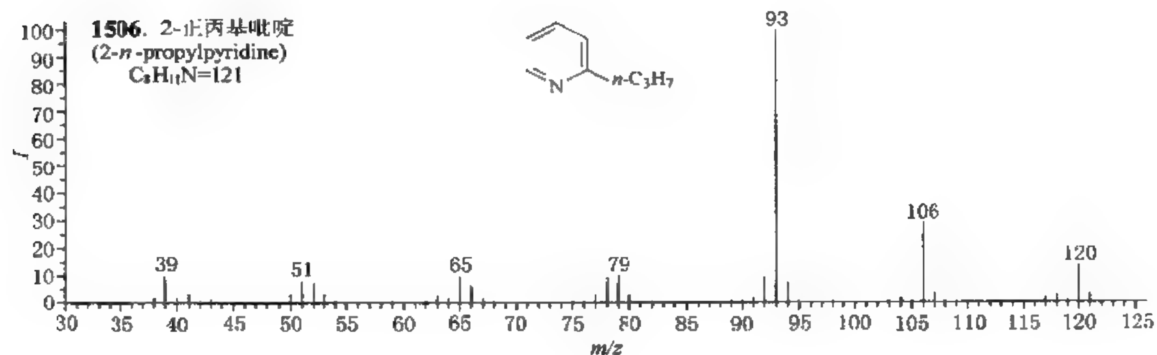

1502. 2-甲基-6-乙基吡啶
(2-methyl-6-ethylpyridine)
C8H11N=121
C2H5
N
CH3
I
m/z
120
93
106
77
65
51
39
27
31


1503. 2-甲基-5-乙基吡啶
(2-methyl-5-ethylpyridine)
C8H11N=121
C2H5
N
CH3
I
m/z
106
121
93
77
65
51
39
27

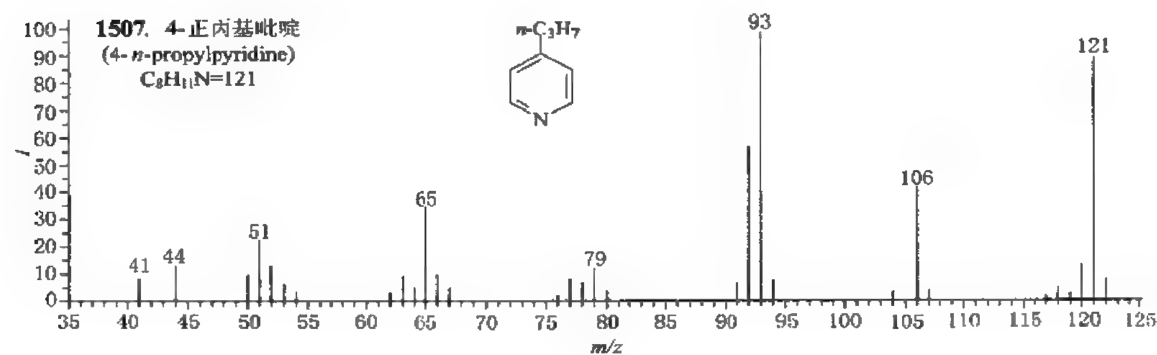

1504. 3-甲基-5-乙基吡啶
(3-methyl-5-ethylpyridine)
C8H11N=121
C2H5
CH3
N
I
m/z
106
121
93
77
65
51
39
29



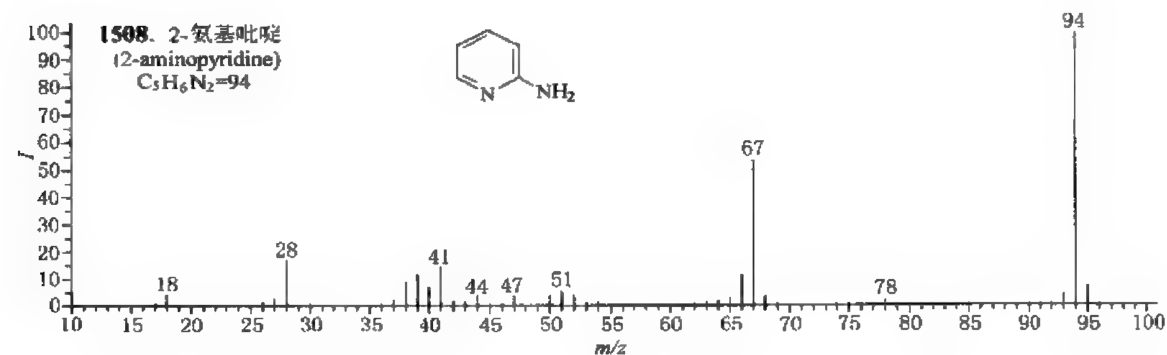
1505. 3-乙基-4-甲基吡啶
(3-ethyl-4-methylpyridine)
$C_8H_{11}N$=121
$CH_3$
$C_2H_5$
N
106
121
39
51
77
65
93
29
I
m/z

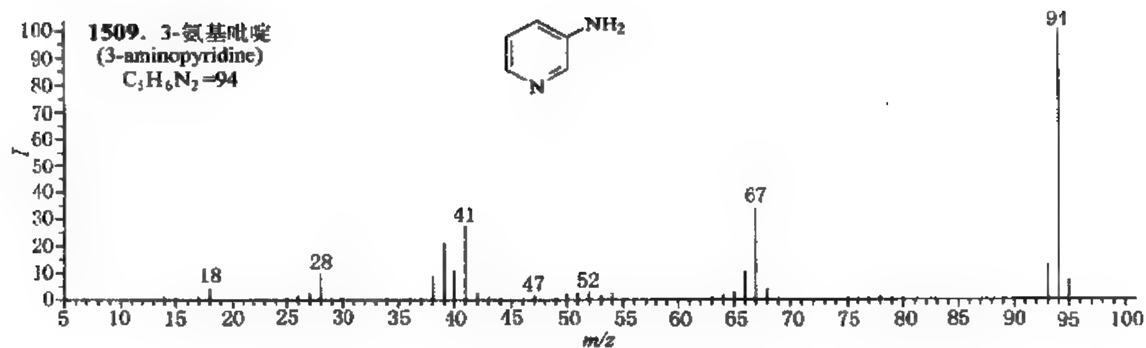
1506. 2-正丙基吡啶
(2-n-propylpyridine)
$C_8H_{11}N$=121
N
n-$C_3H_7$
93
106
120
39
51
65
79
I
m/z

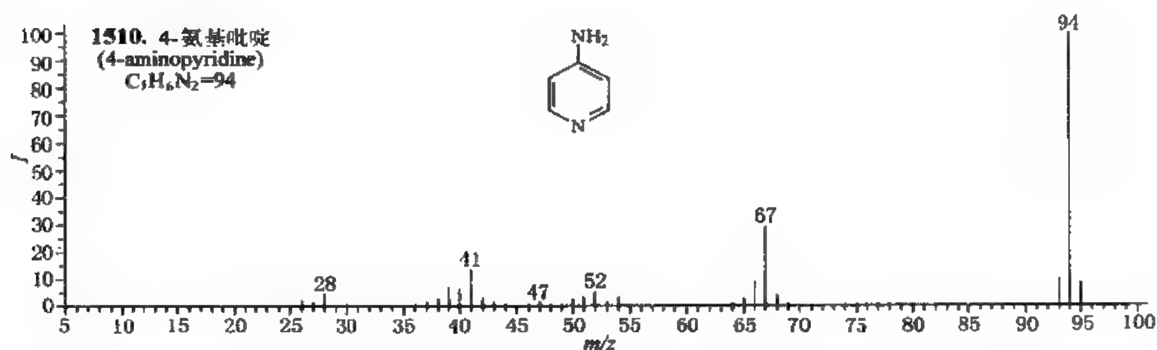



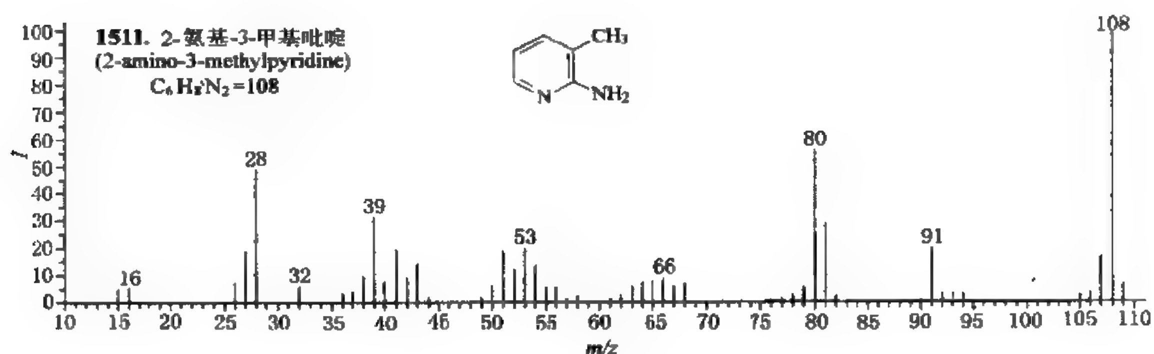
1507. 4-正丙基吡啶
(4-n-propylpyridine)
$C_8H_{11}N$=121
n-$C_3H_7$
N
93
121
106
65
51
44
41
79
I
m/z

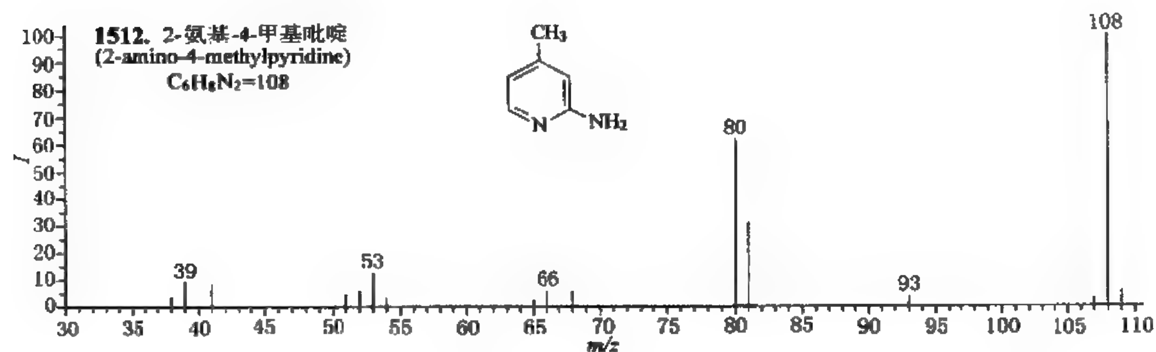



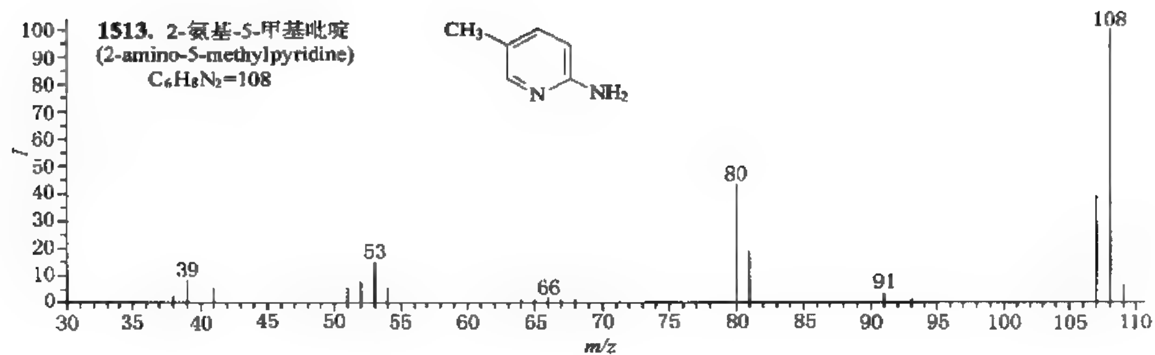
1508. 2-氨基吡啶
(2-aminopyridine)
$C_5H_6N_2$=94
N
$NH_2$
94
67
28
41
18
44
47
51
78
I
m/z

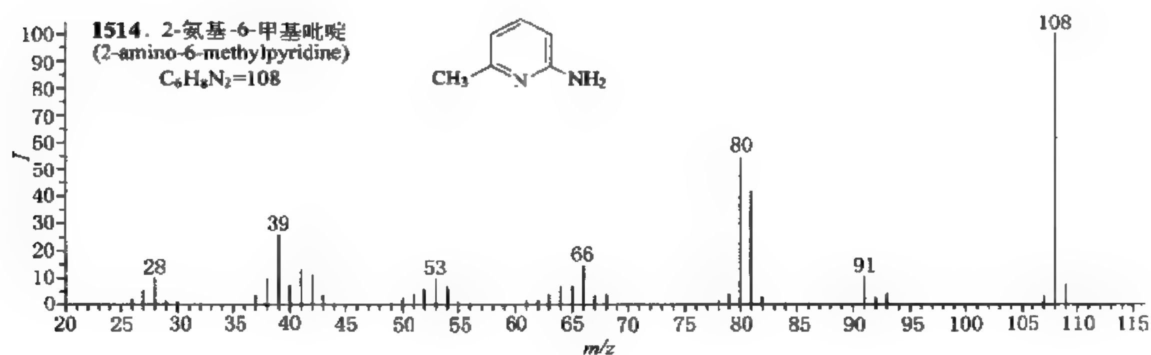

1509. 3-氨基吡啶
(3-aminopyridine)
C5H6N2=94
NH2
N
I
m/z
18
28
41
47
52
67
91

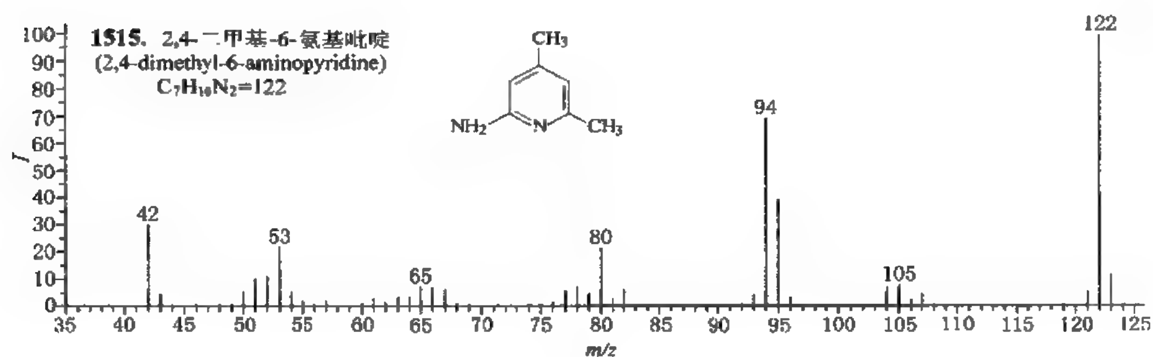

1510. 4-氨基吡啶
(4-aminopyridine)
C5H6N2=94
NH2
N
I
m/z
28
41
47
52
67
94

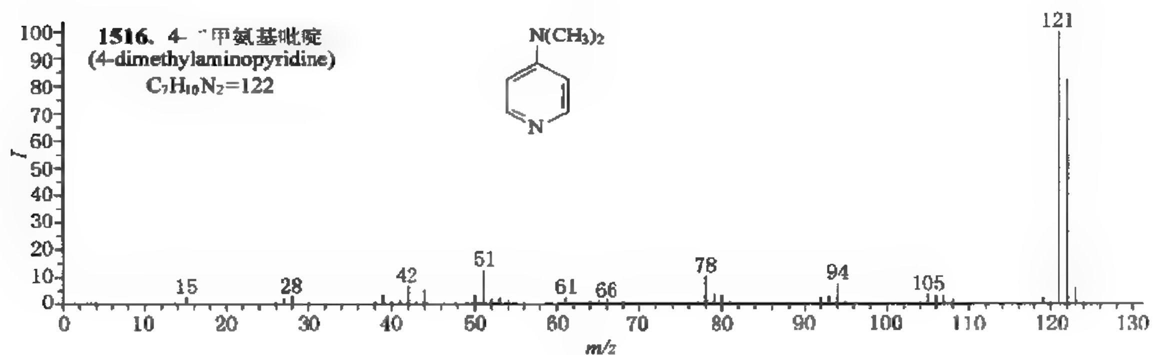

1511. 2-氨基-3-甲基吡啶
(2-amino-3-methylpyridine)
C6H8N2=108
CH3
N
NH2
I
m/z
16
28
32
39
53
66
80
91
108

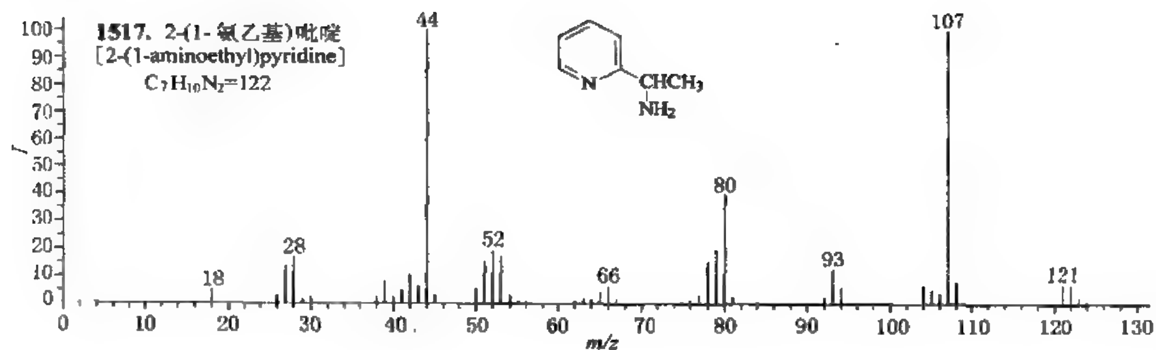

1512. 2-氨基-4-甲基吡啶
(2-amino-4-methylpyridine)
C6H8N2=108
CH3
N
NH2
I
m/z
39
53
66
80
93
108

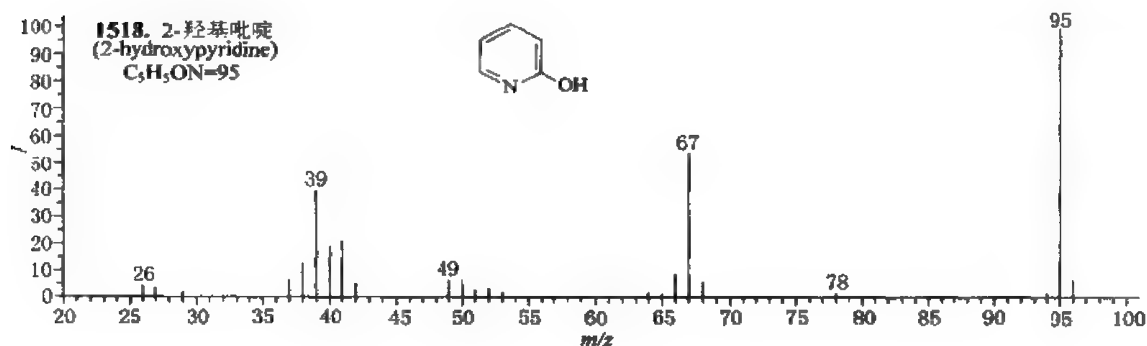

1513. 2-氨基-5-甲基吡啶
(2-amino-5-methylpyridine)
$C_6H_8N_2$=108
CH3
N
NH2
108
80
53
39
66
91
I
m/z

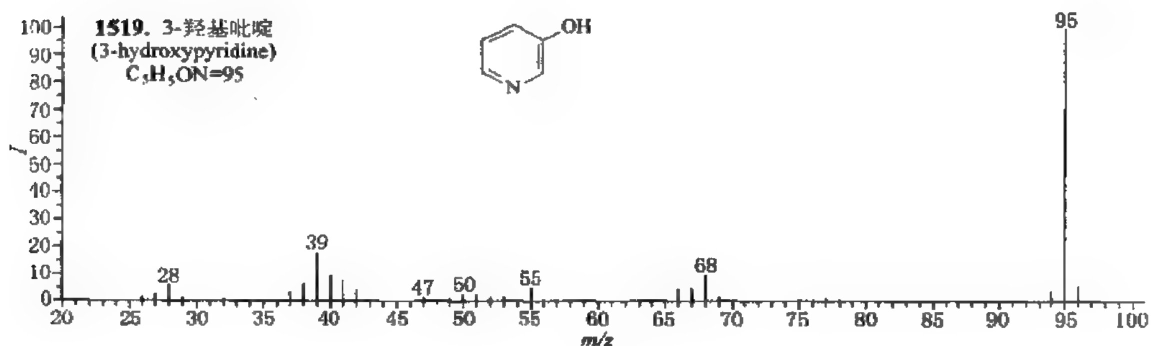

1514. 2-氨基-6-甲基吡啶
(2-amino-6-methylpyridine)
$C_6H_8N_2$=108
CH3
N
NH2
108
80
39
28
53
66
91
I
m/z

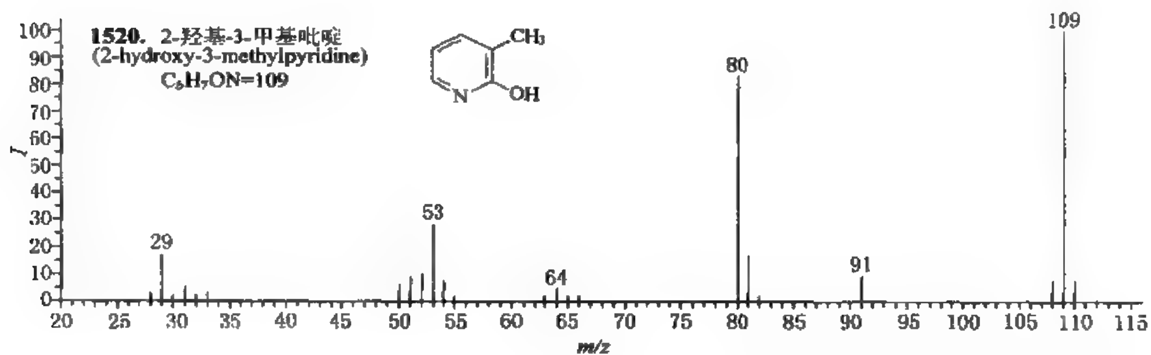

1515. 2,4-二甲基-6-氨基吡啶
(2,4-dimethyl-6-aminopyridine)
$C_7H_{10}N_2$=122
CH3
NH2
N
CH3
122
94
42
53
65
80
105
I
m/z

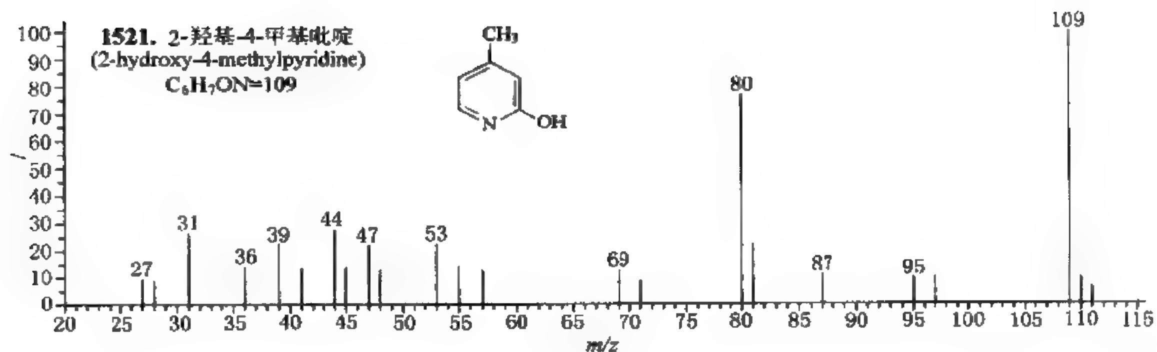

1516. 4-二甲氨基吡啶
(4-dimethylaminopyridine)
$C_7H_{10}N_2$=122
N(CH3)2
N
121
15
28
42
51
61
66
78
94
105
I
m/z


1517. 2-(1-氨乙基)吡啶
[2-(1-aminoethyl)pyridine]
C7H10N2=122
CHCH3
NH2
N
44
107
80
52
28
93
66
18
121
I
m/z

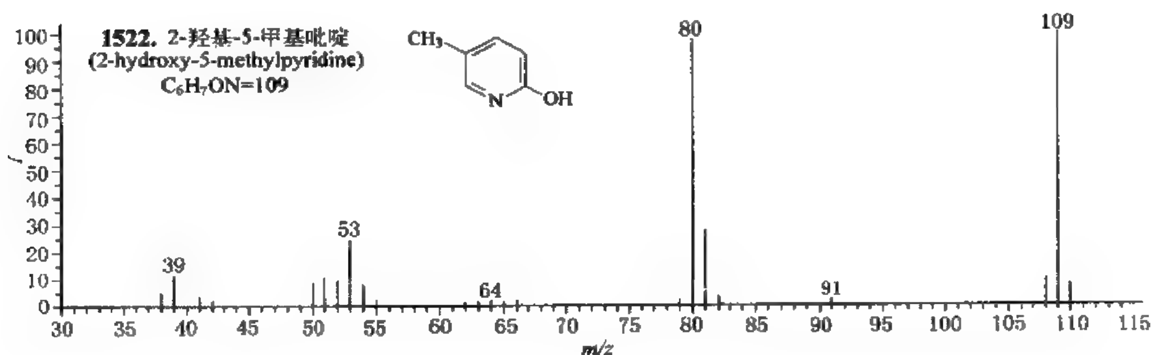

1518. 2-羟基吡啶
(2-hydroxypyridine)
C5H5ON=95
N
OH
95
67
39
49
26
78
I
m/z


1519. 3-羟基吡啶
(3-hydroxypyridine)
C5H5ON=95
OH
N
95
39
68
28
55
47
50
I
m/z

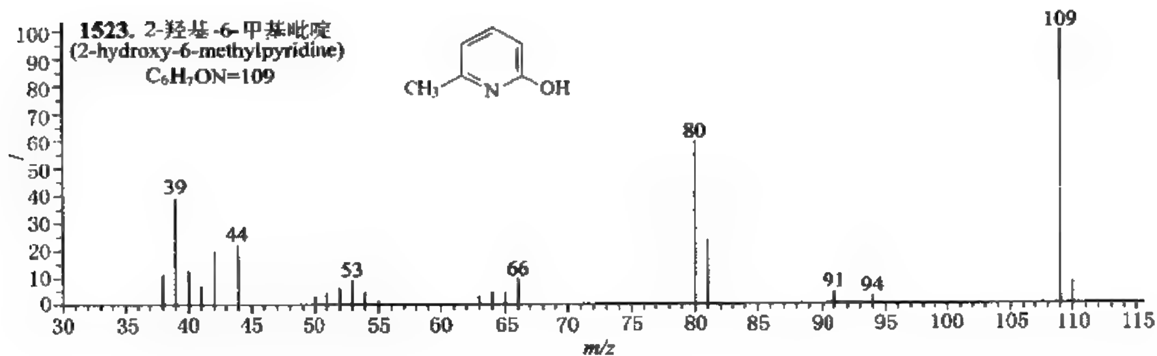

1520. 2-羟基-3-甲基吡啶
(2-hydroxy-3-methylpyridine)
C6H7ON=109
CH3
N
OH
109
80
53
29
91
64
I
m/z



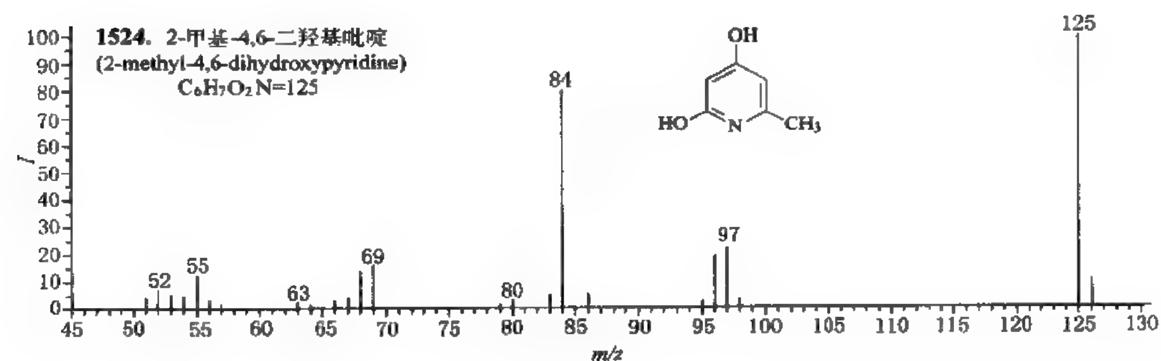
1521. 2-羟基-4-甲基吡啶
(2-hydroxy-4-methylpyridine)
C6H7ON=109
CH3
N
OH
I
m/z

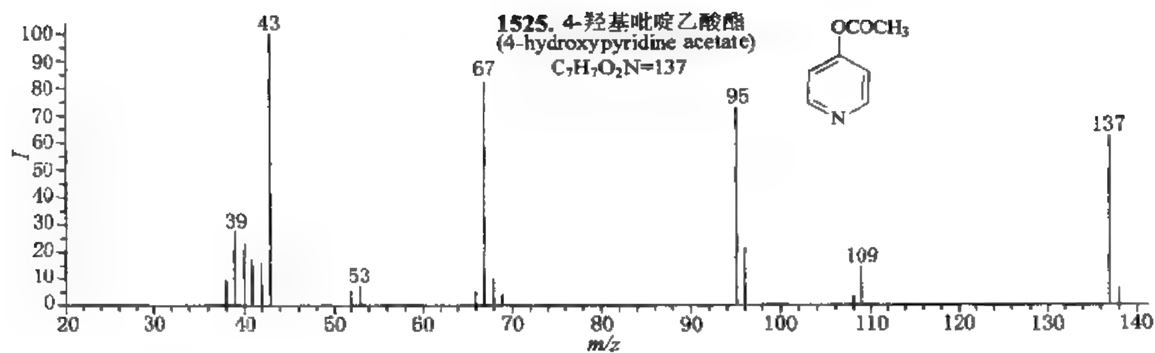
1522. 2-羟基-5-甲基吡啶
(2-hydroxy-5-methylpyridine)
C6H7ON=109
CH3
N
OH
I
m/z

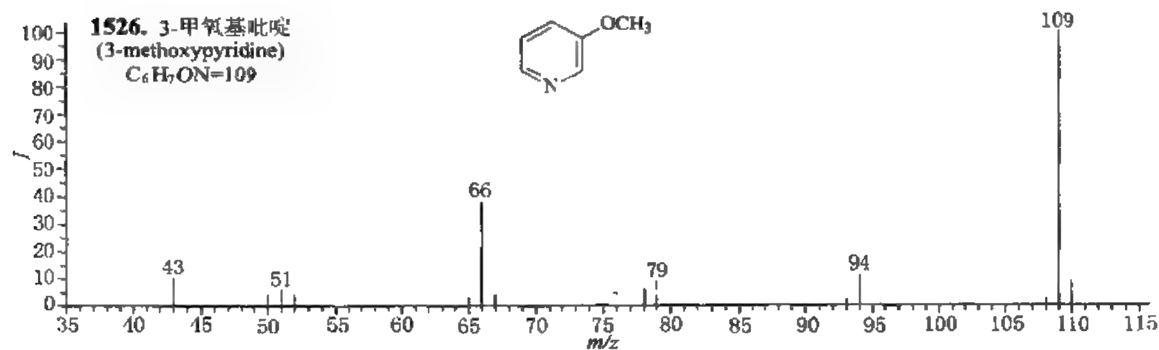



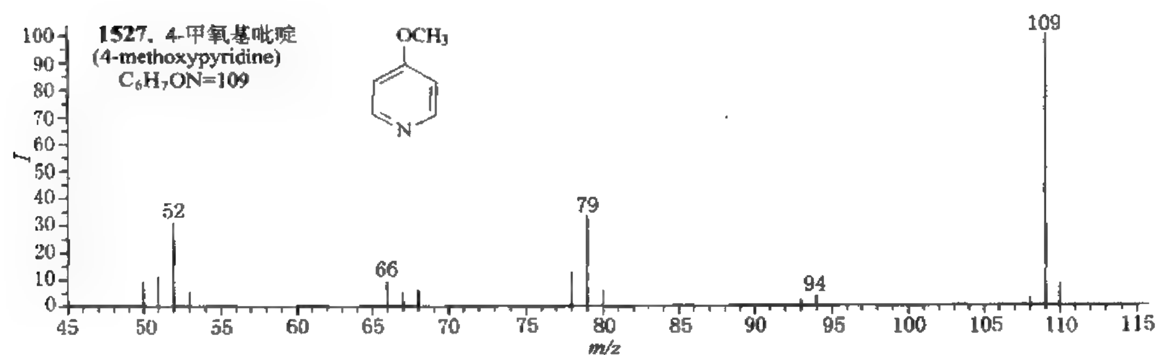
1523. 2-羟基-6-甲基吡啶
(2-hydroxy-6-methylpyridine)
C6H7ON=109
CH3
N
OH
I
m/z

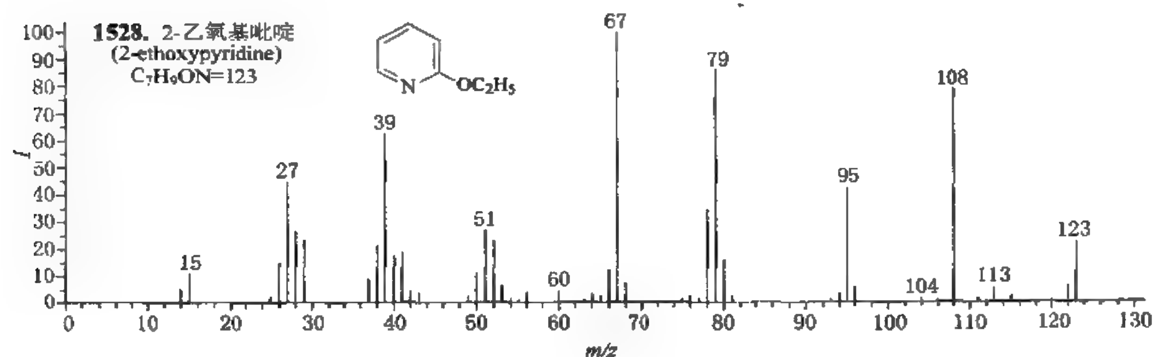



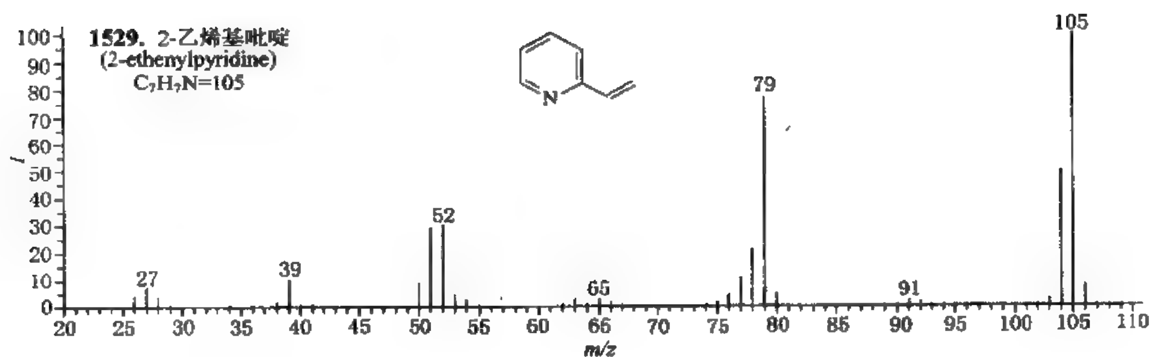
1524. 2-甲基-4,6-二羟基吡啶
(2-methyl-4,6-dihydroxypyridine)
C6H7O2N=125
OH
HO
N
CH3
I
m/z

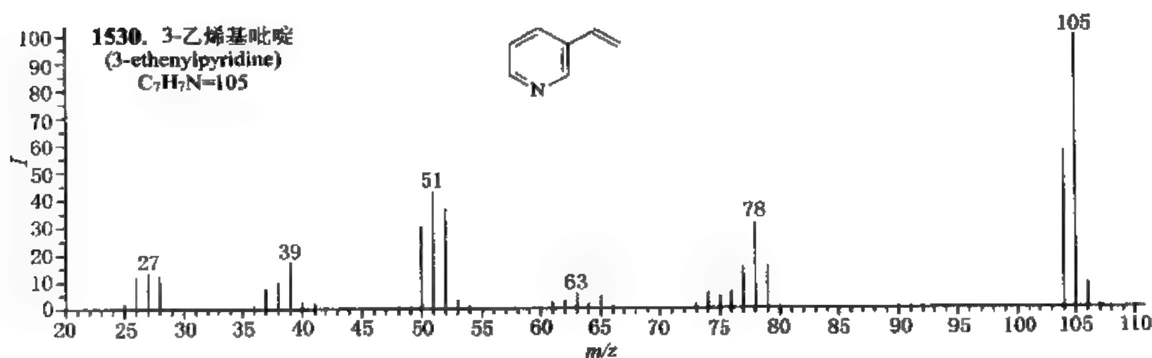

1525. 4-羟基吡啶乙酸酯
(4-hydroxypyridine acetate)
$C_7H_7O_2N$=137
OCOCH₃
N
43
67
95
137
39
109
53
I
m/z

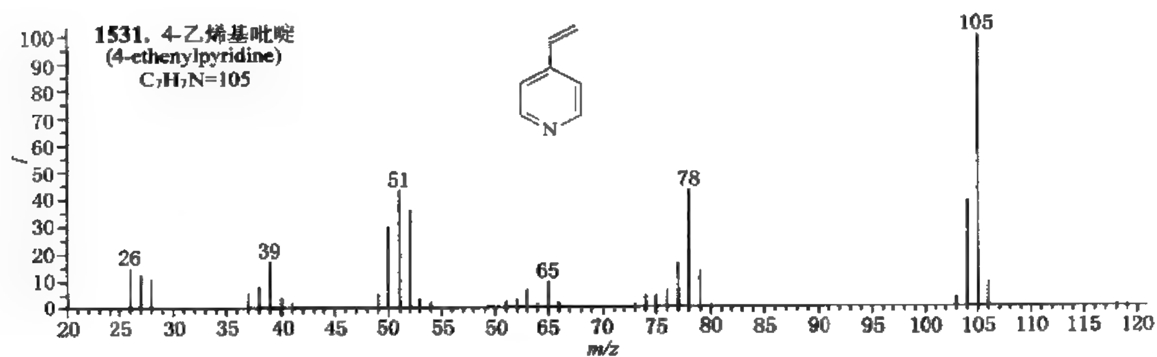

1526. 3-甲氧基吡啶
(3-methoxypyridine)
$C_6H_7ON$=109
OCH₃
N
109
66
43
51
79
94
I
m/z

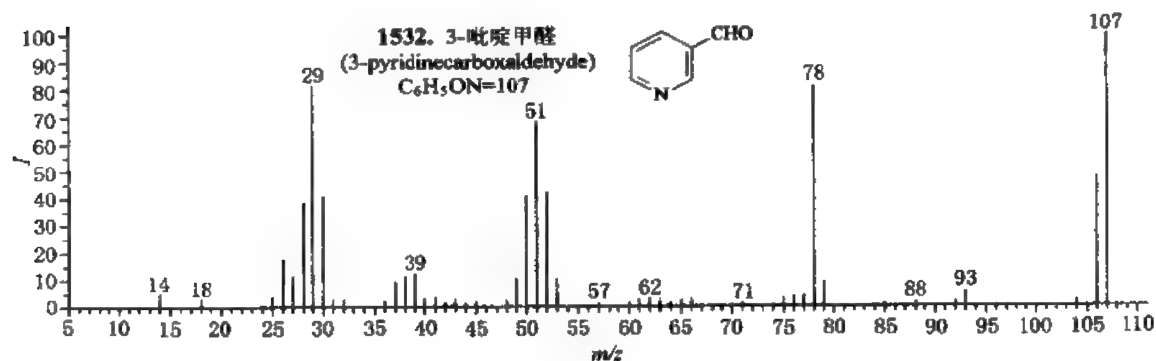

1527. 4-甲氧基吡啶
(4-methoxypyridine)
$C_6H_7ON$=109
OCH₃
N
109
52
79
66
94
I
m/z

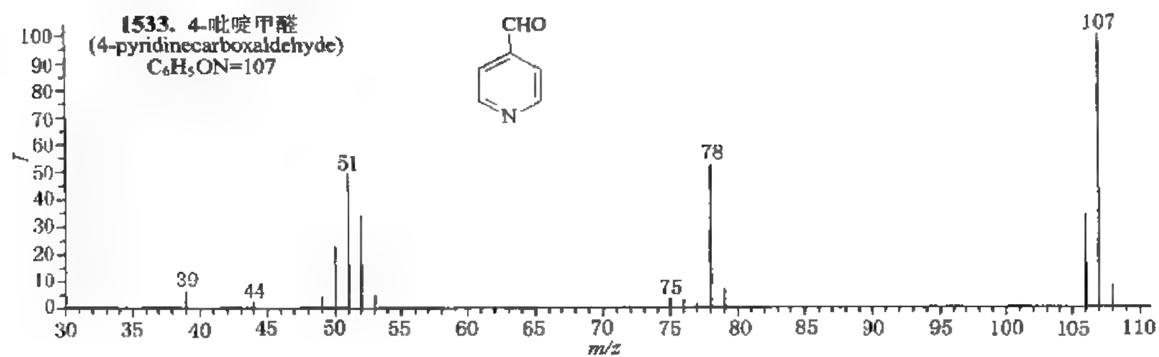

1528. 2-乙氧基吡啶
(2-ethoxypyridine)
$C_7H_9ON$=123
N
OC₂H₅
67
79
108
39
27
95
51
123
15
60
104
113
I
m/z

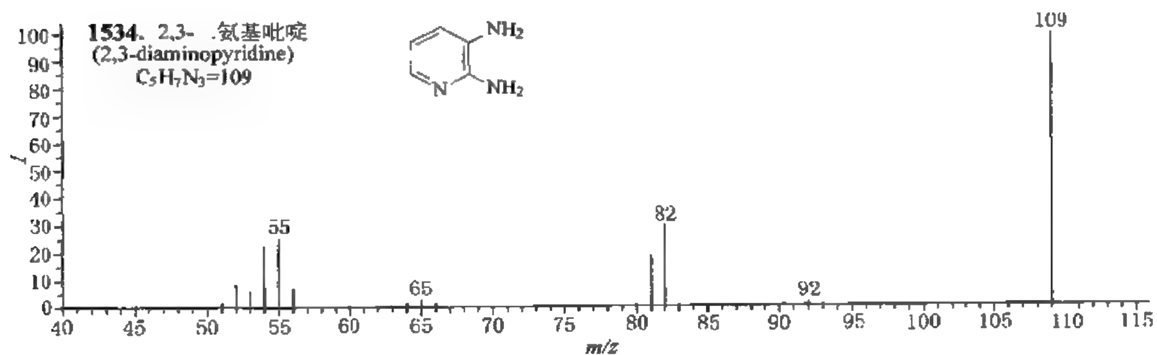

1529. 2-乙烯基吡啶
(2-ethenylpyridine)
C₇H₇N=105
N
105
79
52
39
27
65
91
I
m/z

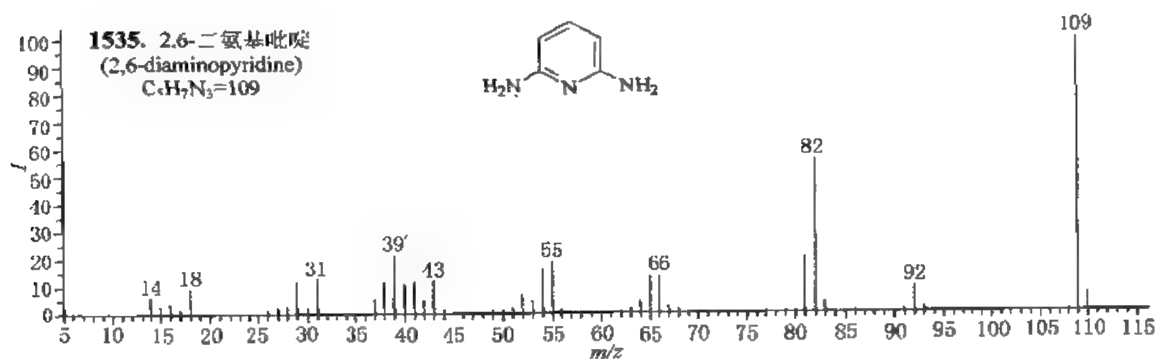

1530. 3-乙烯基吡啶
(3-ethenylpyridine)
C₇H₇N=105
N
105
51
78
39
27
63
I
m/z

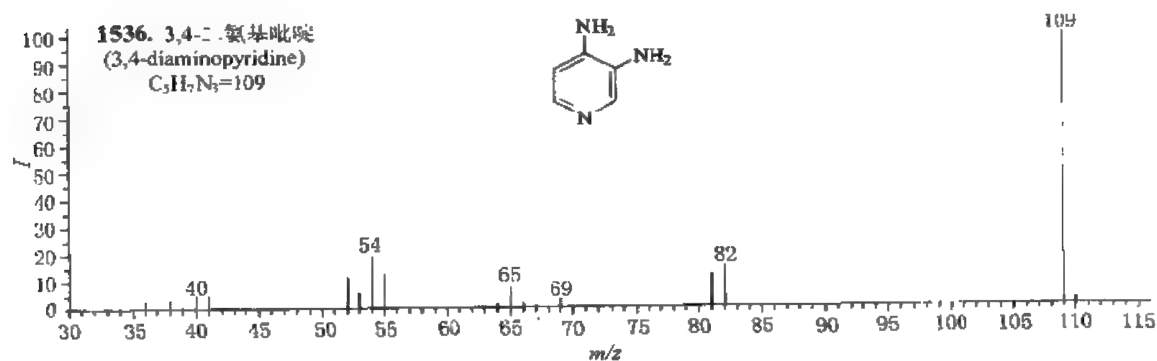

1531. 4-乙烯基吡啶
(4-ethenylpyridine)
C₇H₇N=105
N
105
51
78
39
26
65
I
m/z

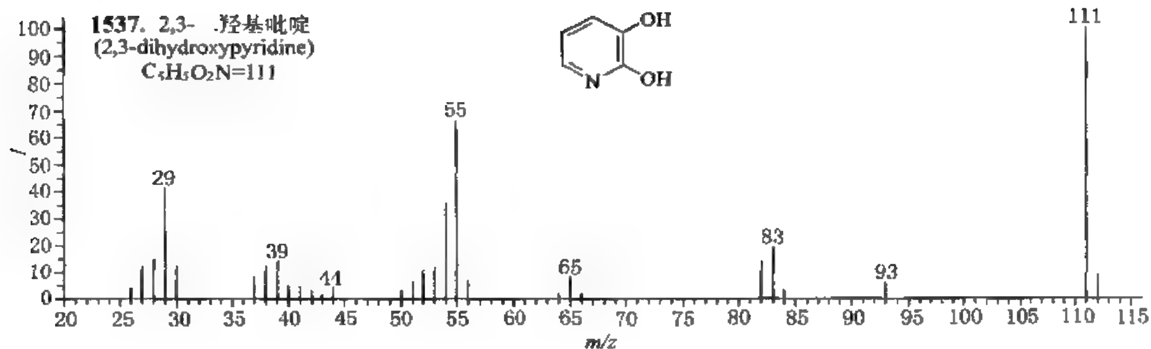

1532. 3-吡啶甲醛
(3-pyridinecarboxaldehyde)
C₆H₅ON=107
CHO
N
107
29
78
51
39
14
18
57
62
71
88
93
I
m/z

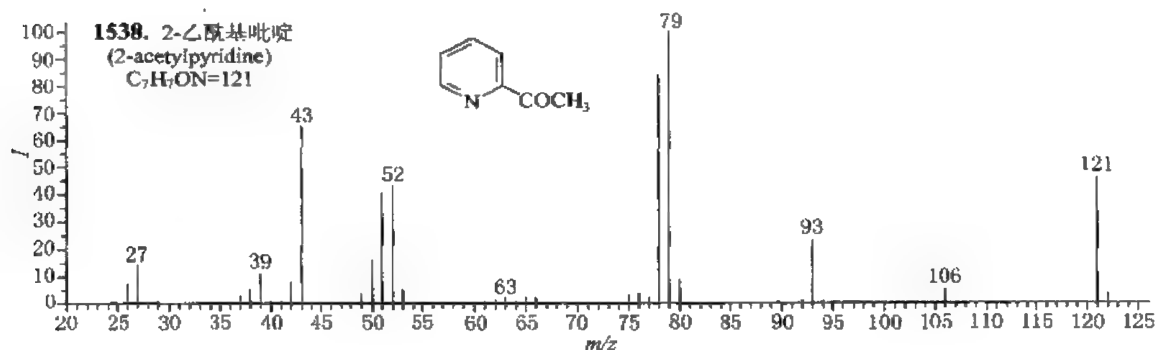

1533. 4-吡啶甲醛
(4-pyridinecarboxaldehyde)
$C_6H_5ON$=107
CHO
N
107
78
51
39
44
75
m/z
I

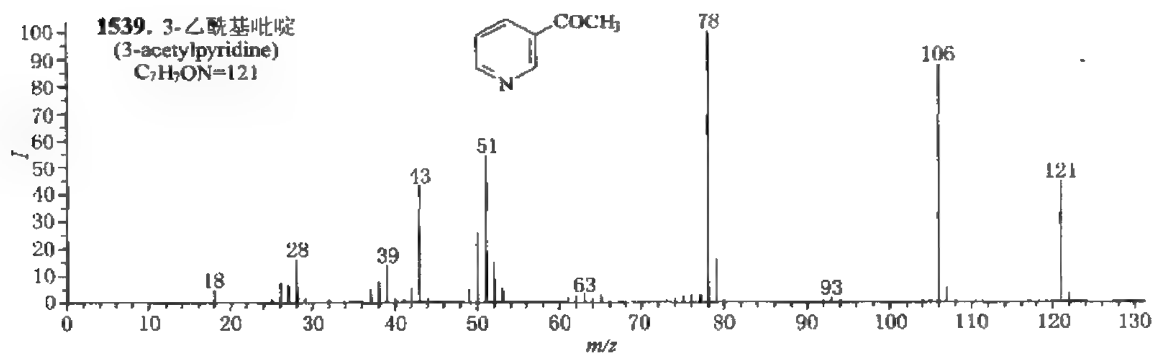

1534. 2,3-二氨基吡啶
(2,3-diaminopyridine)
$C_5H_7N_3$=109
$NH_2$
N
$NH_2$
109
82
55
65
92
m/z
I

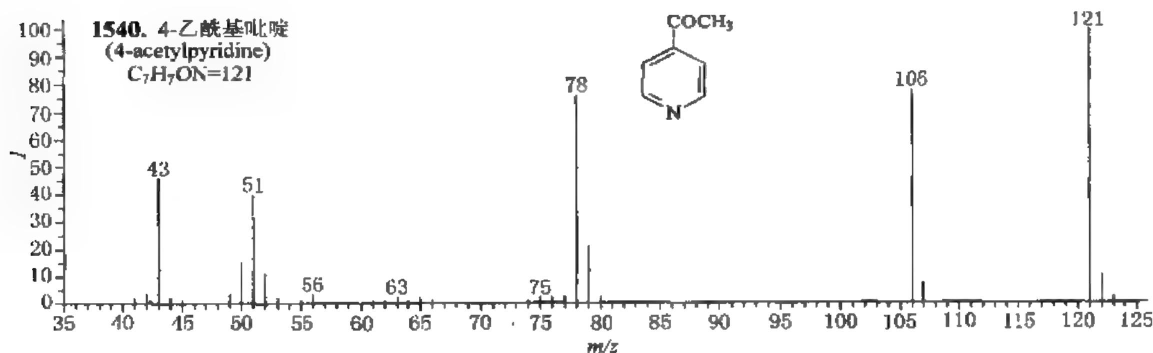

1535. 2,6-二氨基吡啶
(2,6-diaminopyridine)
$C_5H_7N_3$=109
$H_2N$
N
$NH_2$
109
82
39
55
66
31
43
92
14
18
m/z
I

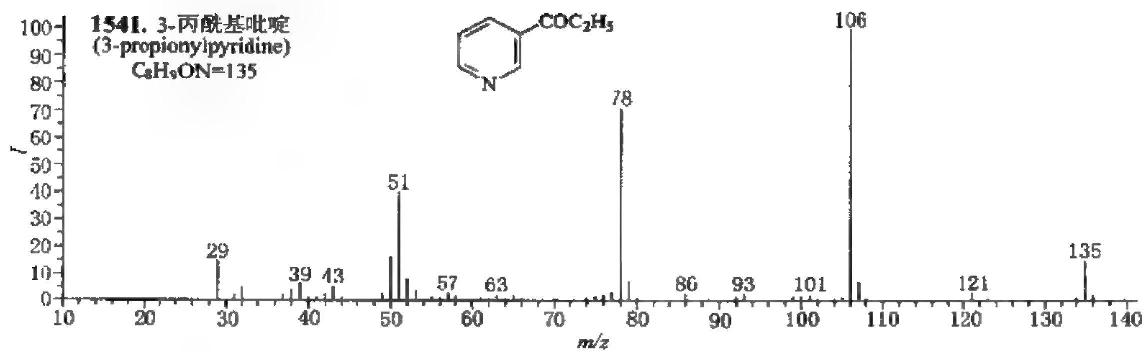

1536. 3,4-二氨基吡啶
(3,4-diaminopyridine)
$C_5H_7N_3$=109
$NH_2$
$NH_2$
N
109
54
82
65
69
40
m/z
I

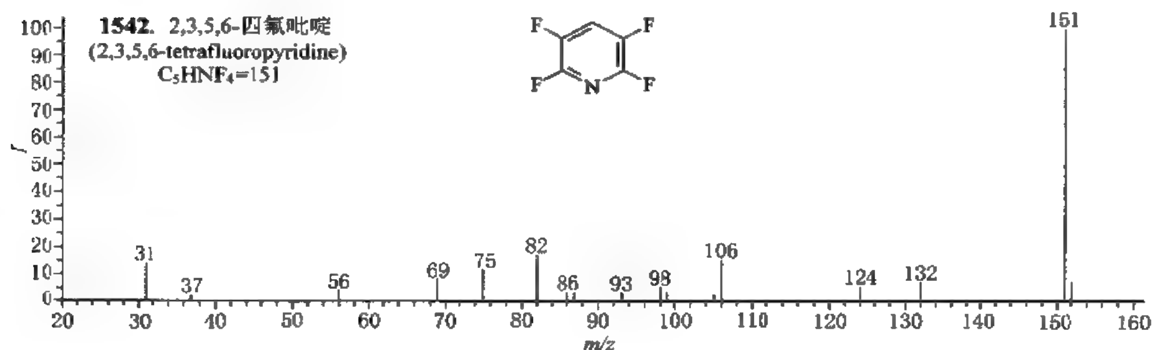

1537. 2,3-二羟基吡啶
(2,3-dihydroxypyridine)
C5H5O2N=111
OH
N OH
111
55
29
39
44
65
83
93
I
m/z

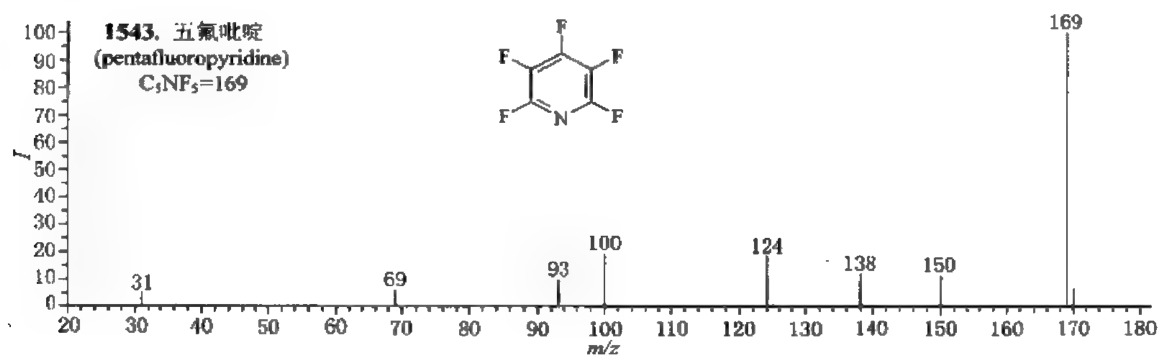

1538. 2-乙酰基吡啶
(2-acetylpyridine)
C7H7ON=121
N COCH3
79
43
52
121
27
39
63
93
106
I
m/z

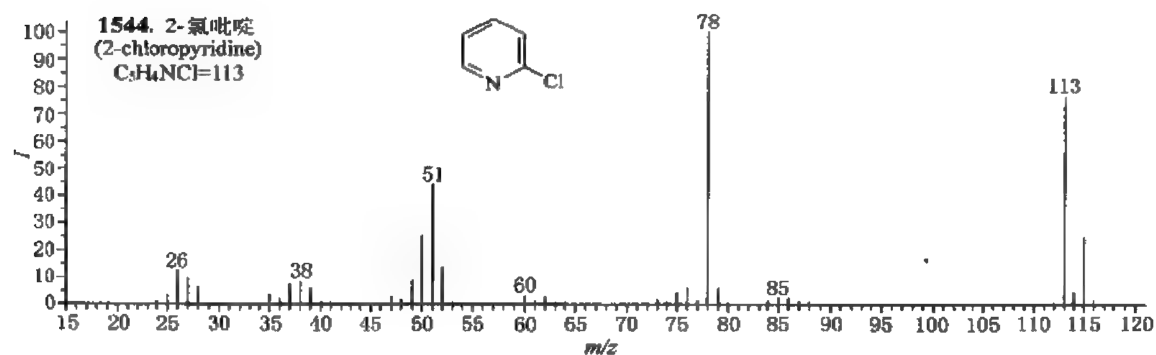

1539. 3-乙酰基吡啶
(3-acetylpyridine)
C7H7ON=121
COCH3
N
78
106
51
43
121
18
28
39
63
93
I
m/z

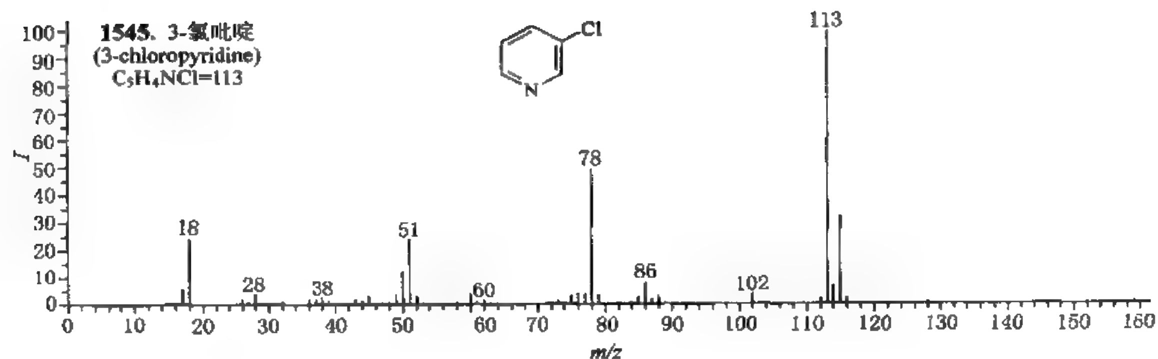

1540. 4-乙酰基吡啶
(4-acetylpyridine)
C7H7ON=121
COCH3
N
121
106
78
43
51
56
63
75
I
m/z

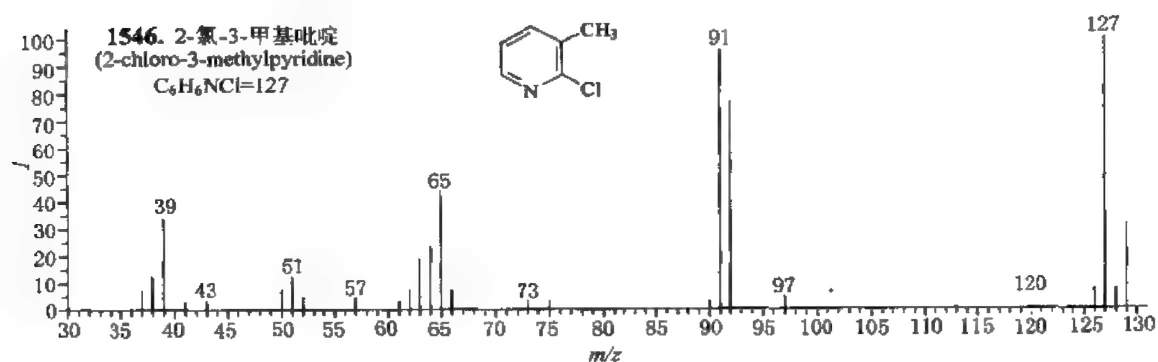

1541. 3-丙酰基吡啶
(3-propionylpyridine)
C8H9ON=135
COC2H5
N
106
78
51
29
39 43
57
63
86
93
101
121
135
I
m/z

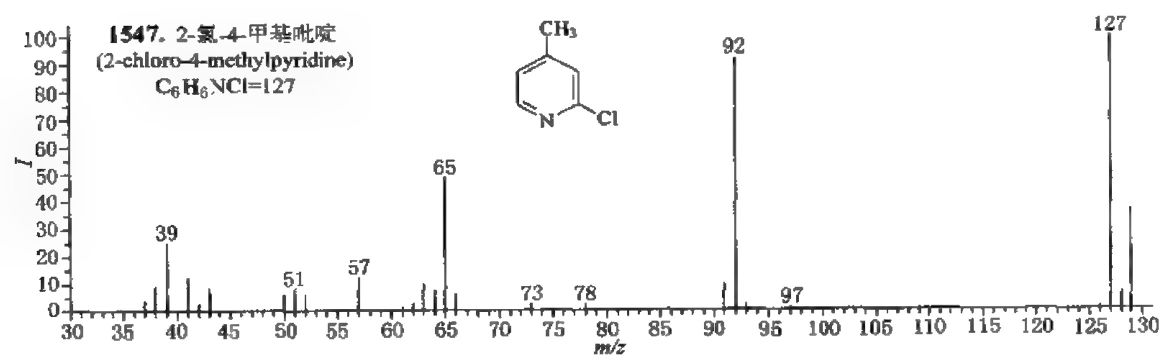

1542. 2,3,5,6-四氟吡啶
(2,3,5,6-tetrafluoropyridine)
C5HNF4=151
F F F N F
151
31
37
56
69
75
82
86
93
98
106
124
132
I
m/z

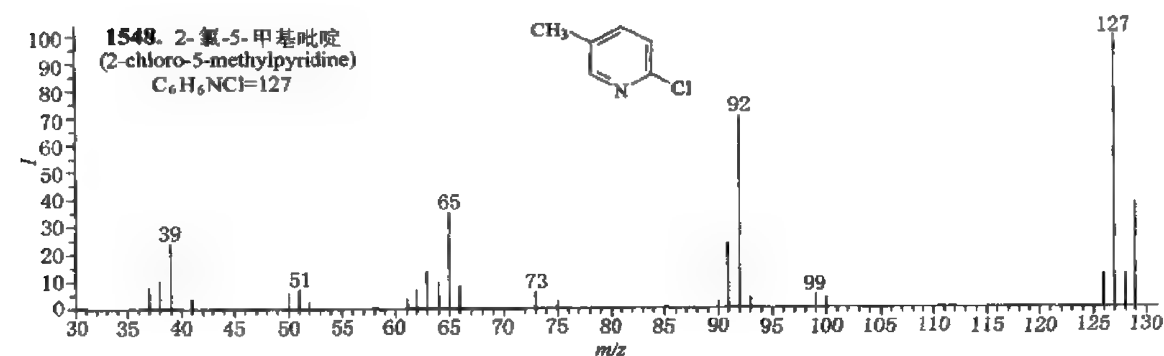

1543. 五氟吡啶
(pentafluoropyridine)
C5NF5=169
F F F F N F
169
31
69
93
100
124
138
150
I
m/z

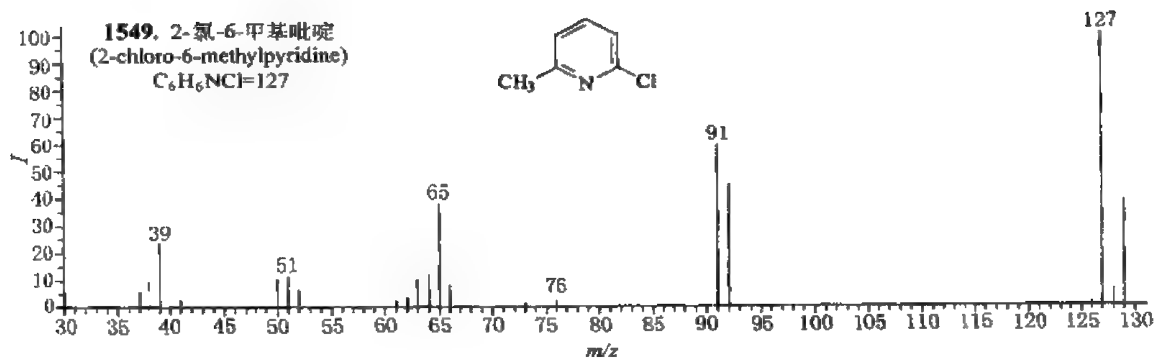

1544. 2-氯吡啶
(2-chloropyridine)
C5H4NCl=113
N Cl
78
113
51
26
38
60
85
I
m/z

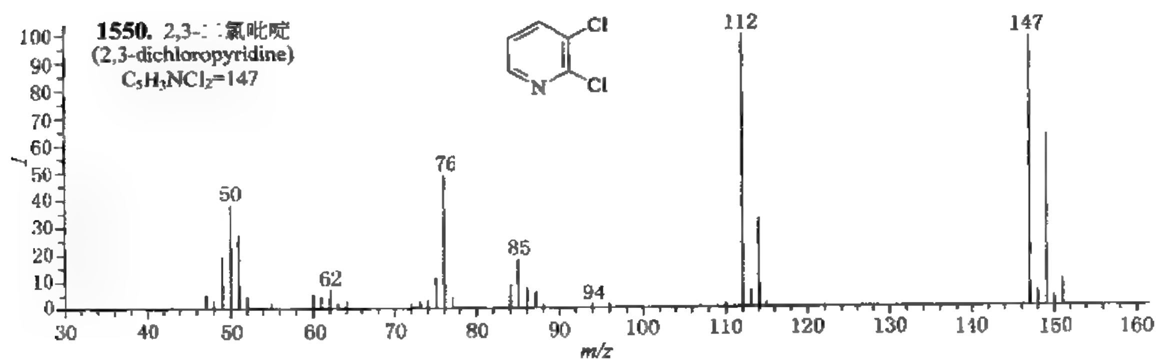

1545. 3-氯吡啶
(3-chloropyridine)
C5H4NCl=113
Cl
N
113
78
18
51
86
28
38
60
102
I
m/z

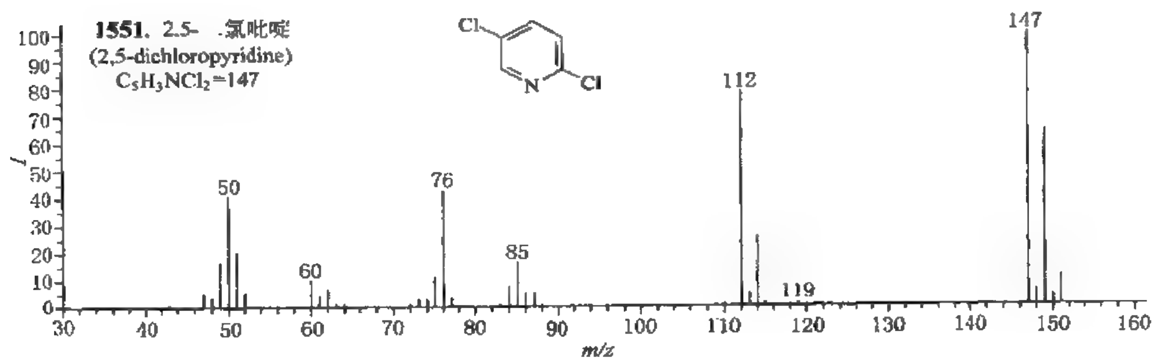

1546. 2-氯-3-甲基吡啶
(2-chloro-3-methylpyridine)
C6H6NCl=127
CH3
N
Cl
91
127
65
39
51
57
43
73
97
120
I
m/z

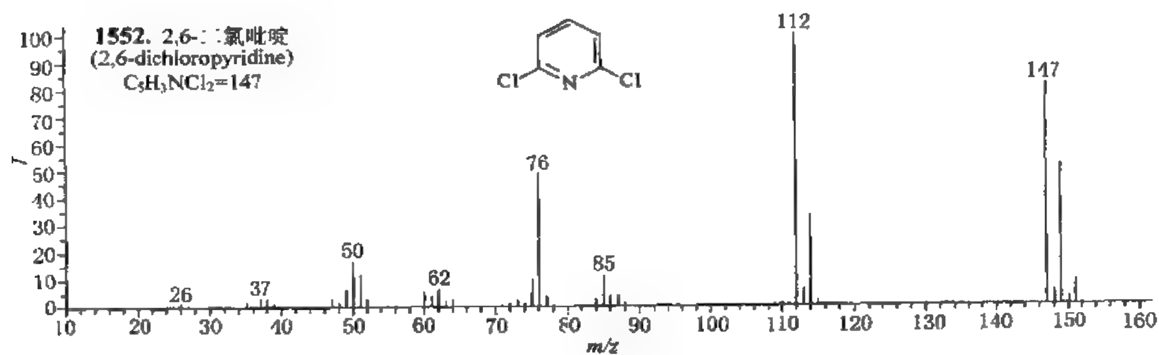

1547. 2-氯-4-甲基吡啶
(2-chloro-4-methylpyridine)
C6H6NCl=127
CH3
N
Cl
127
92
65
39
57
51
73
78
97
I
m/z

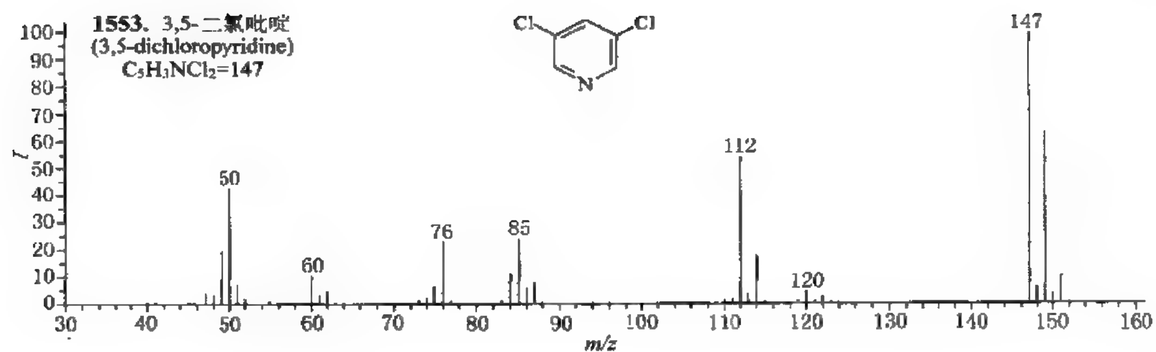

1548. 2-氯-5-甲基吡啶
(2-chloro-5-methylpyridine)
C6H6NCl=127
CH3
N
Cl
127
92
65
39
51
73
99
I
m/z


1549. 2-氯-6-甲基吡啶
(2-chloro-6-methylpyridine)
C6H6NCl=127
CH3
N
Cl
127
91
65
39
51
76
m/z

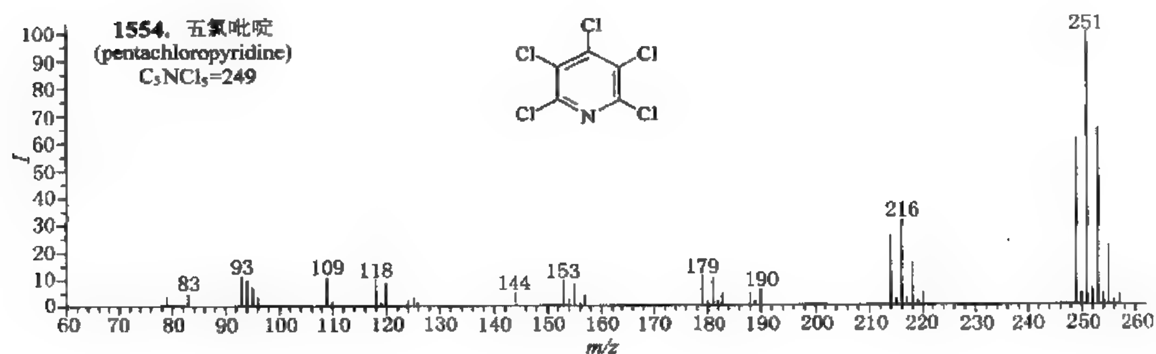

1550. 2,3-二氯吡啶
(2,3-dichloropyridine)
C5H3NCl2=147
Cl
N
Cl
112
147
76
50
85
62
94
m/z


1551. 2,5-二氯吡啶
(2,5-dichloropyridine)
C5H3NCl2=147
Cl
N
Cl
147
112
50
76
85
60
119
m/z

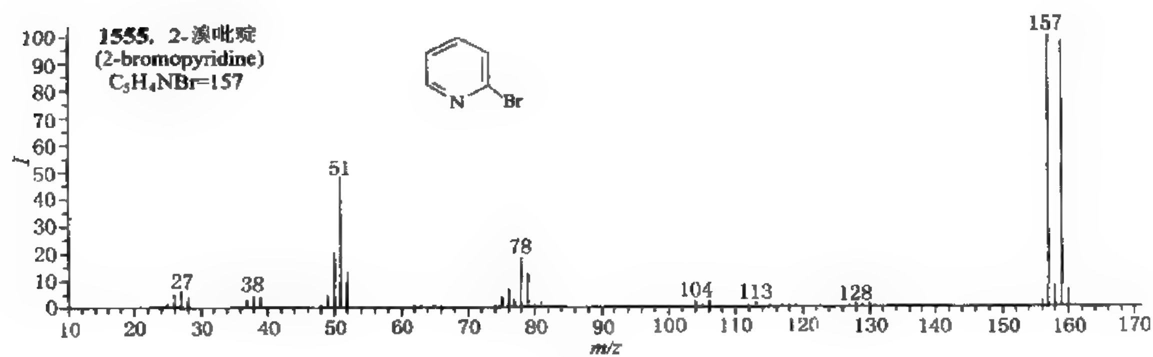

1552. 2,6-二氯吡啶
(2,6-dichloropyridine)
C5H3NCl2=147
Cl
N
Cl
112
147
76
50
85
62
26
37
m/z



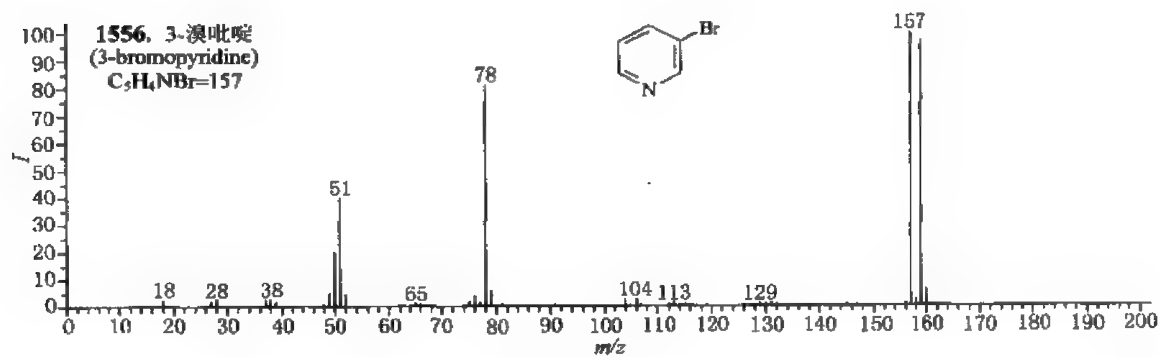
1553. 3,5-二氯吡啶
(3,5-dichloropyridine)
$C_5H_3NCl_2$=147
Cl
Cl
N
147
112
50
76
85
60
120
I
m/z

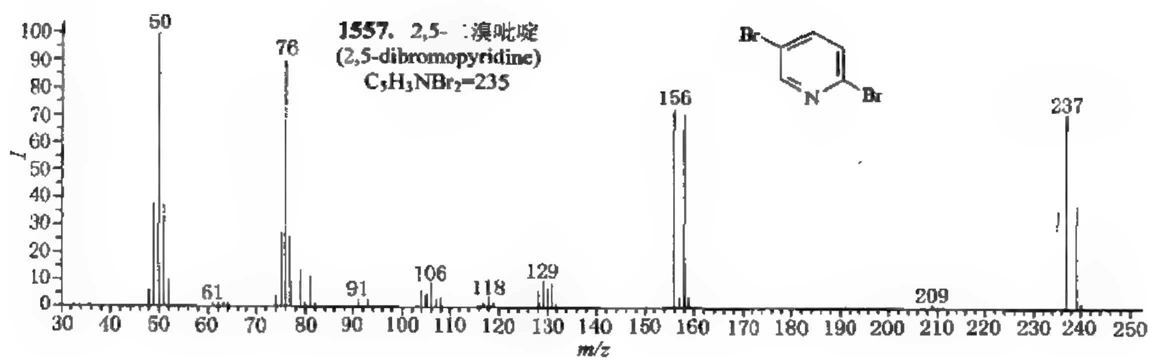
1554. 五氯吡啶
(pentachloropyridine)
$C_5NCl_5$=249
Cl
Cl
Cl
Cl
N
Cl
251
216
93
109
118
83
144
153
179
190
I
m/z

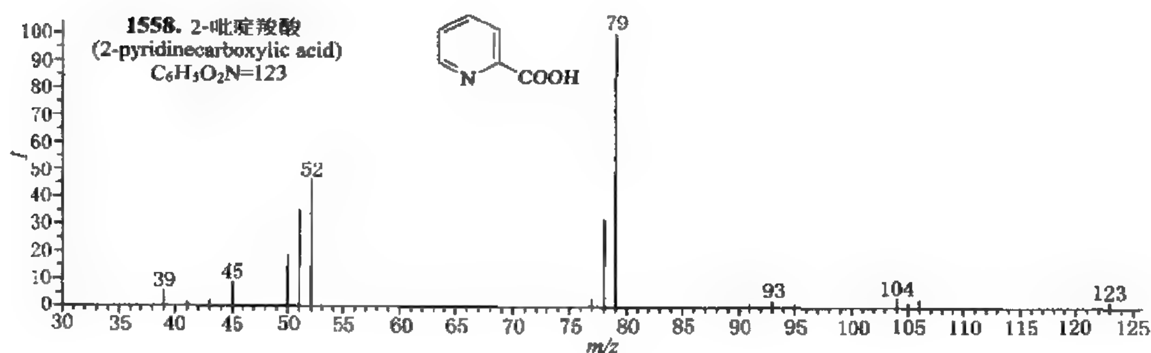



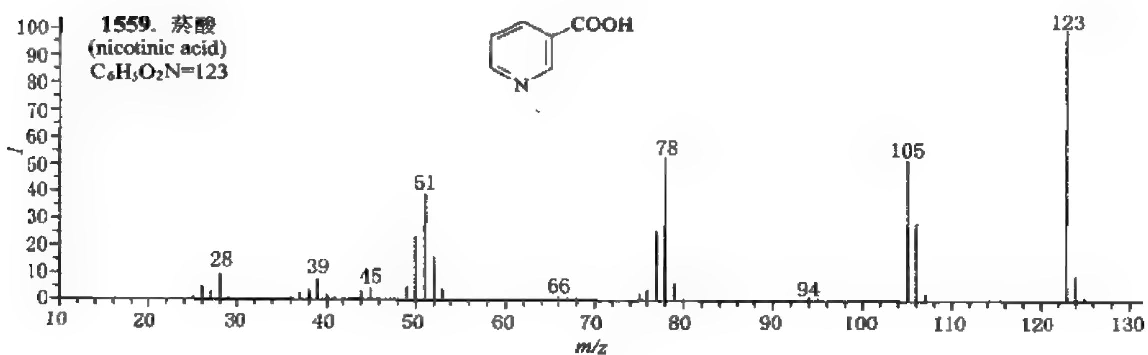
1555. 2-溴吡啶
(2-bromopyridine)
$C_5H_4NBr$=157
N
Br
157
51
78
27
38
104
113
128
I
m/z

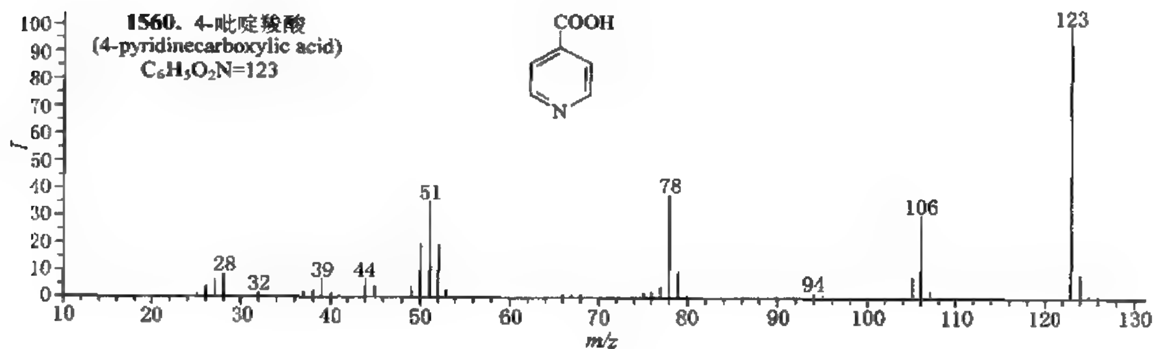



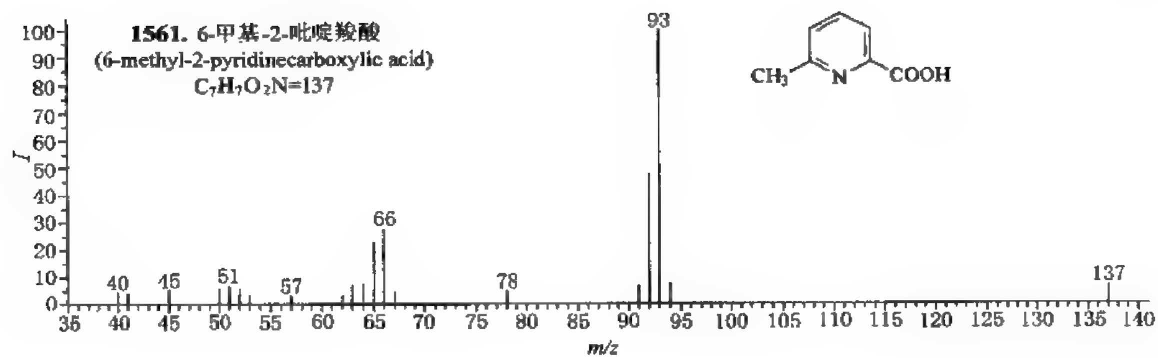
1556. 3-溴吡啶
(3-bromopyridine)
$C_5H_4NBr$=157
Br
N
157
78
51
18
28
38
65
104
113
129
I
m/z

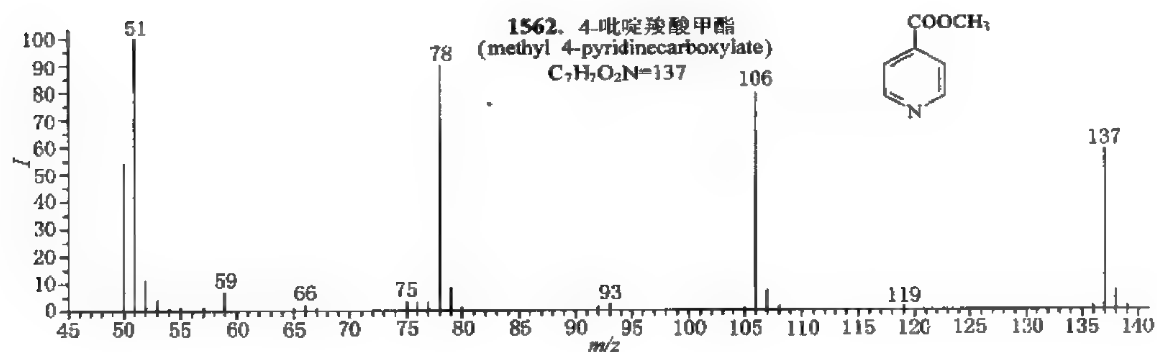

1557. 2,5-二溴吡啶
(2,5-dibromopyridine)
C5H3NBr2=235
Br
N
Br
50
76
156
237
61
91
106
118
129
209
I
m/z

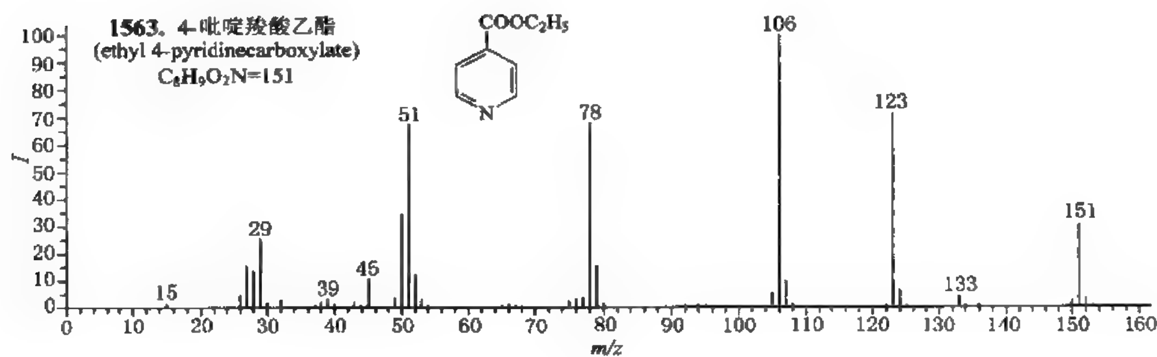

1558. 2-吡啶羧酸
(2-pyridinecarboxylic acid)
C6H5O2N=123
N
COOH
79
52
39
45
93
104
123
I
m/z

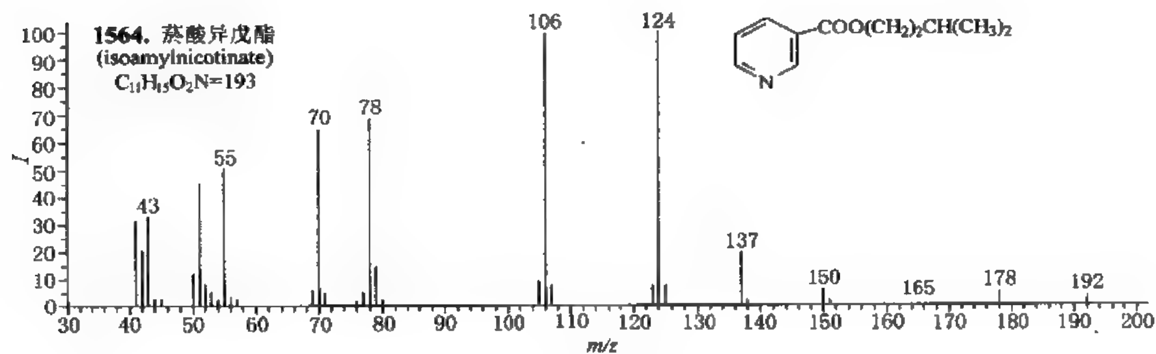

1559. 菸酸
(nicotinic acid)
C6H5O2N=123
COOH
N
123
78
105
51
28
39
45
66
94
I
m/z

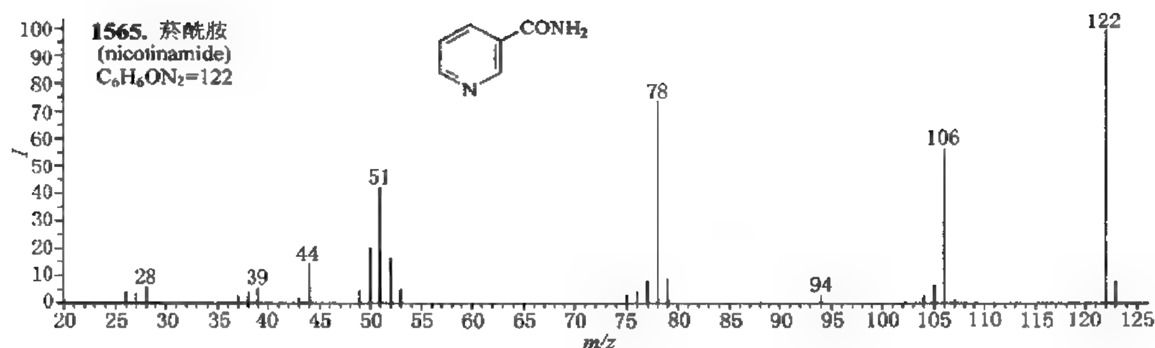

1560. 4-吡啶羧酸
(4-pyridinecarboxylic acid)
C6H5O2N=123
COOH
N
123
51
78
106
28
32
39
44
94
I
m/z

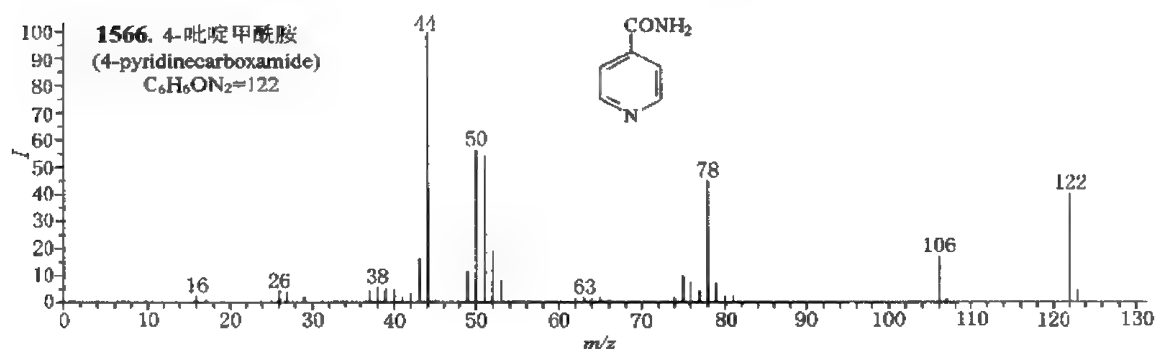

1561. 6-甲基-2-吡啶羧酸
(6-methyl-2-pyridinecarboxylic acid)
C7H7O2N=137
CH3
N
COOH
93
66
40
45
51
57
78
137
I
m/z

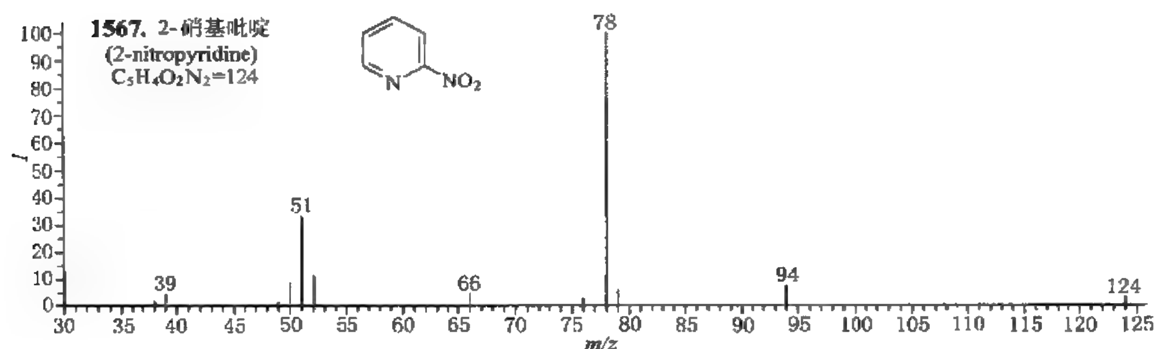

1562. 4-吡啶羧酸甲酯
(methyl 4-pyridinecarboxylate)
C7H7O2N=137
COOCH3
N
51
78
106
137
59
66
75
93
119
I
m/z


1563. 4-吡啶羧酸乙酯
(ethyl 4-pyridinecarboxylate)
C8H9O2N=151
COOC2H5
N
106
51
78
123
29
151
15
39
45
133
I
m/z


1564. 烟酸异戊酯
(isoamylnicotinate)
C11H15O2N=193
COO(CH2)2CH(CH3)2
N
106
124
70
78
55
43
137
150
165
178
192
I
m/z




## 三、吡 唑 类

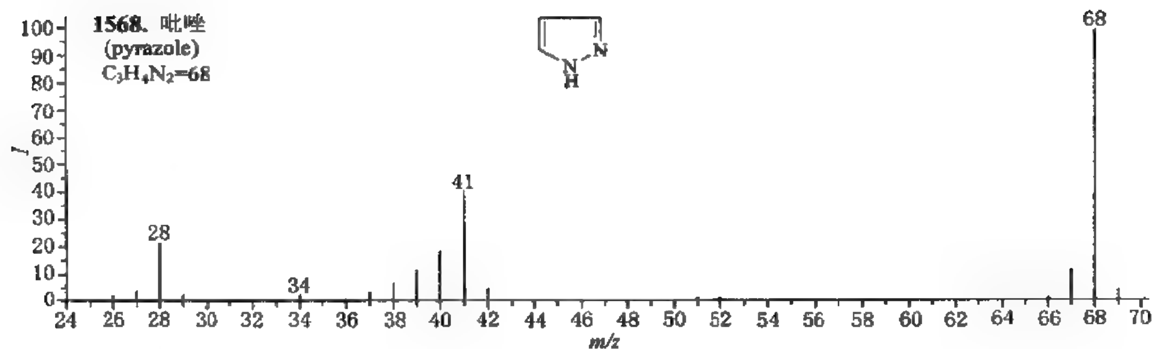
（1）吡唑（1568）本身只有 M－CHN 离子，甲基吡唑类（1570，1571）的裂解途径是 M－H－CHN，*N*-甲基取代者（1569）尚有较强的 $CH_3\overset{+}{N}{=}CH$ 离子。二甲基吡唑类（1572～1574）的裂解途径是 M－H－CHN 和 M－H－$CH_3CN$，另有 M－$CH_3$ 离子。再多一乙基取代的化合物（1576）还增加了 M－$C_2H_4$ 和 M－$C_2H_5$ 离子。

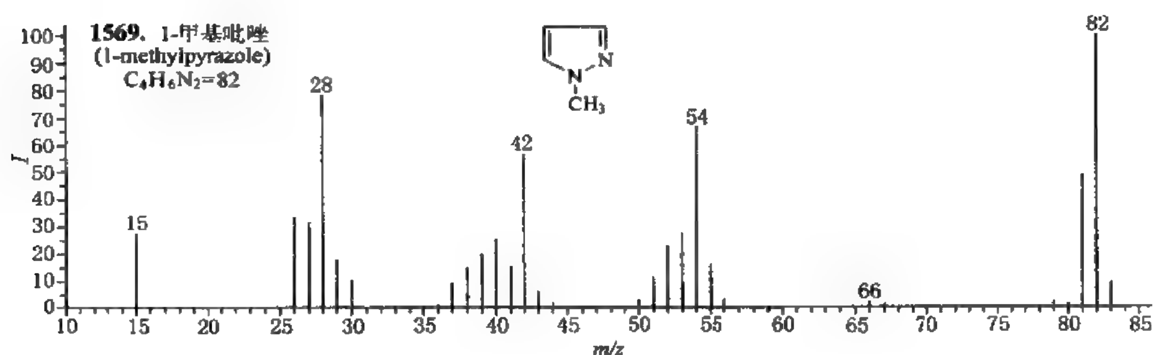
（2）甲氧基取代的吡唑类（1577），主要裂解是 M－$CH_3$－CO。

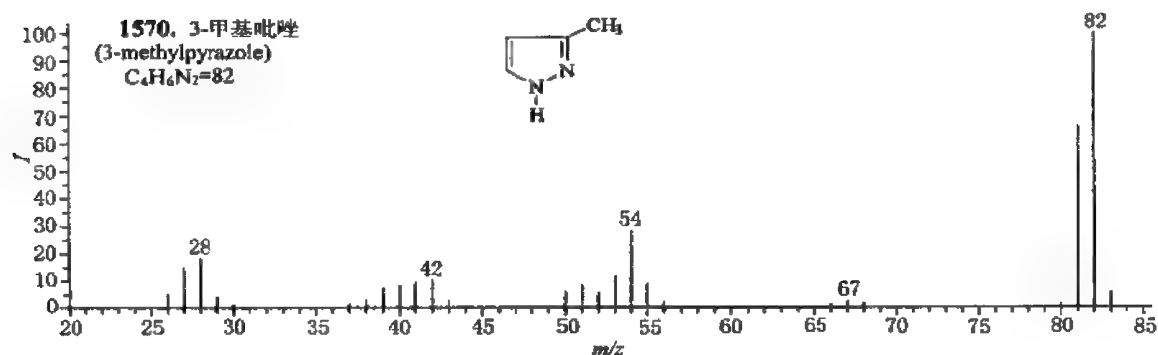
（3）4-氯吡唑（1578）能失去 2 分子 CHN，M－Cl 离子很弱。

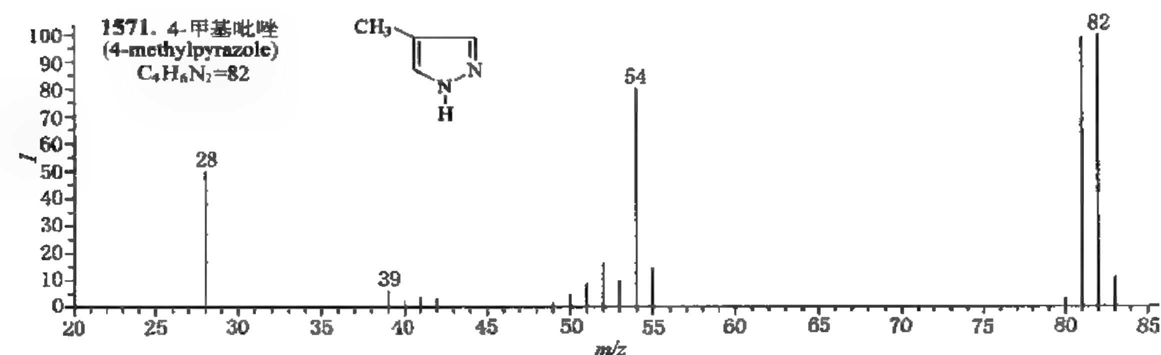
（4）硝基吡唑类（1579～1581）都有较强的 M－NO 离子和较弱的 M－$NO_2$ 离子。

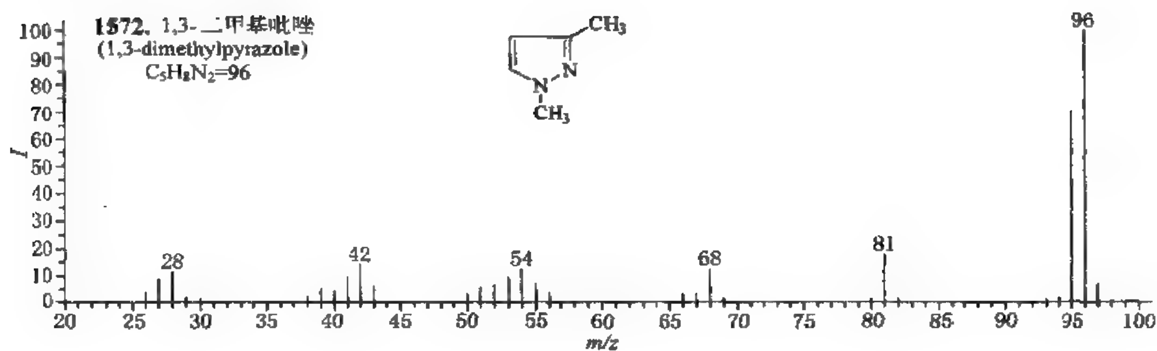
（5）甲基和羧基邻位取代的吡唑（1582）有两条裂解途径，即 M－OH－CHN－CO 和 M－$H_2O$－CHN－CO。


1568. 吡唑
(pyrazole)
$C_3H_4N_2$=68
I
m/z

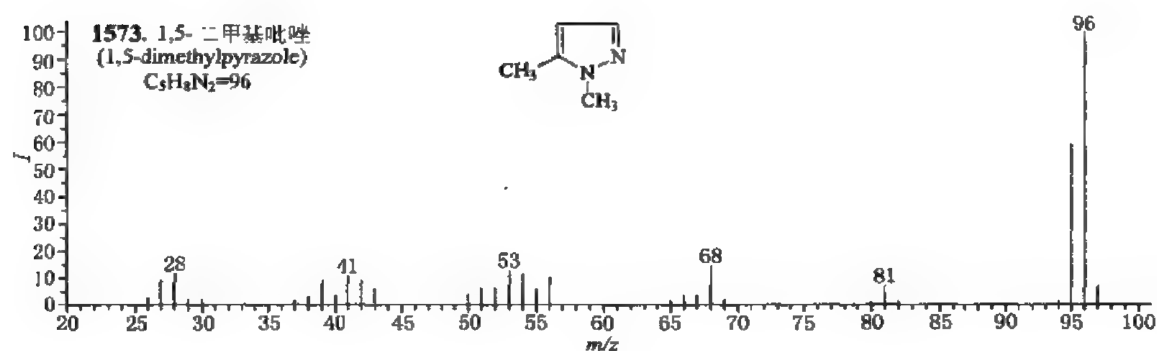

1569. 1-甲基吡唑
(1-methylpyrazole)
$C_4H_6N_2$=82
I
m/z


1570. 3-甲基吡唑
(3-methylpyrazole)
$C_4H_6N_2$=82
I
m/z

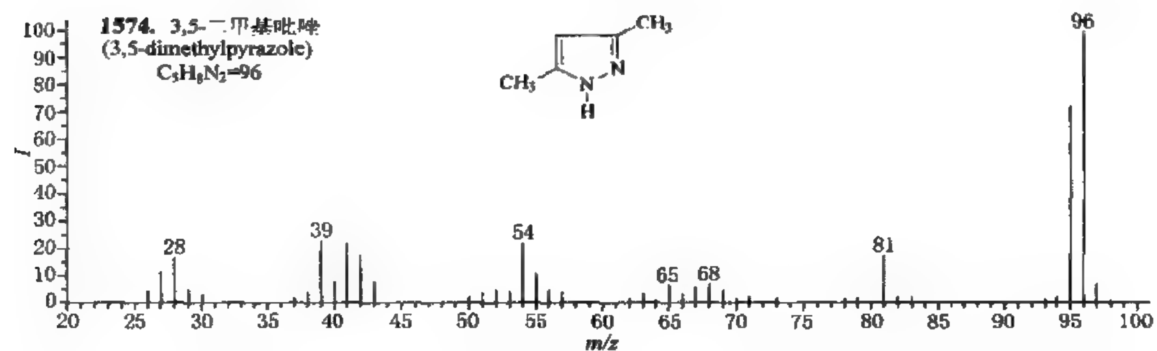

1571. 4-甲基吡唑
(4-methylpyrazole)
$C_4H_6N_2$=82
I
m/z



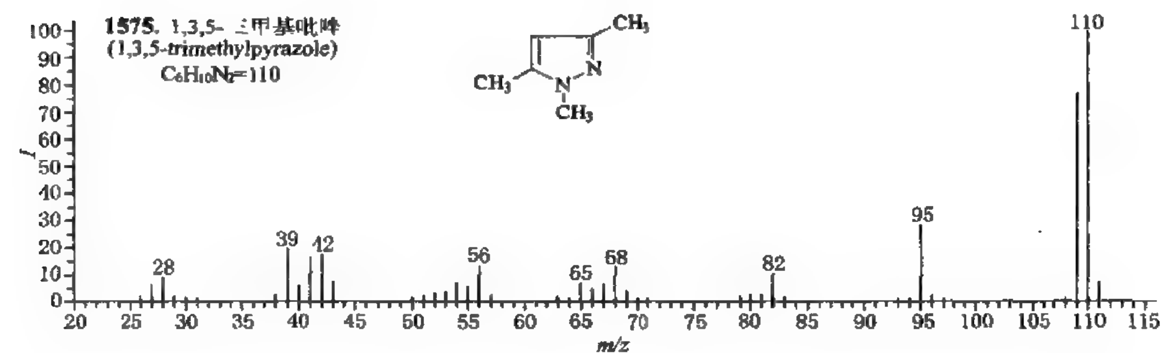
**1572.** 1,3-二甲基吡唑
(1,3-dimethylpyrazole)
$C_5H_8N_2$=96
$CH_3$
N
N
$CH_3$
96
28
42
54
68
81
I
m/z

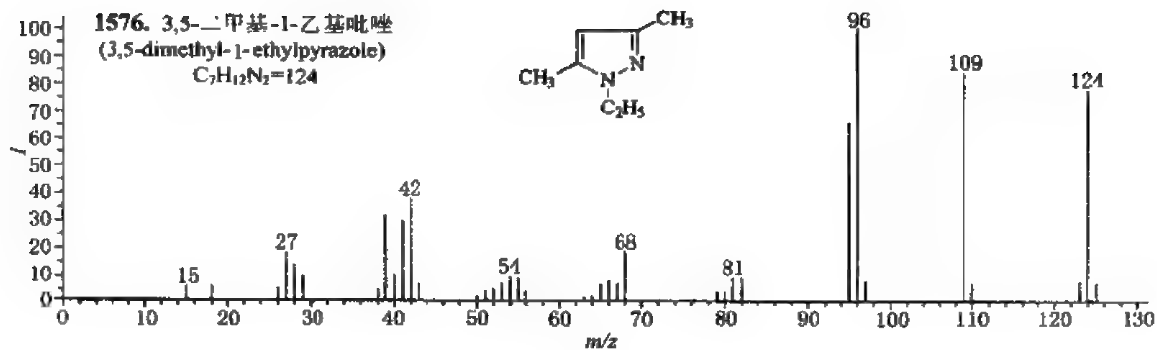
**1573.** 1,5-二甲基吡唑
(1,5-dimethylpyrazole)
$C_5H_8N_2$=96
$CH_3$
N
N
$CH_3$
96
28
41
53
68
81
I
m/z

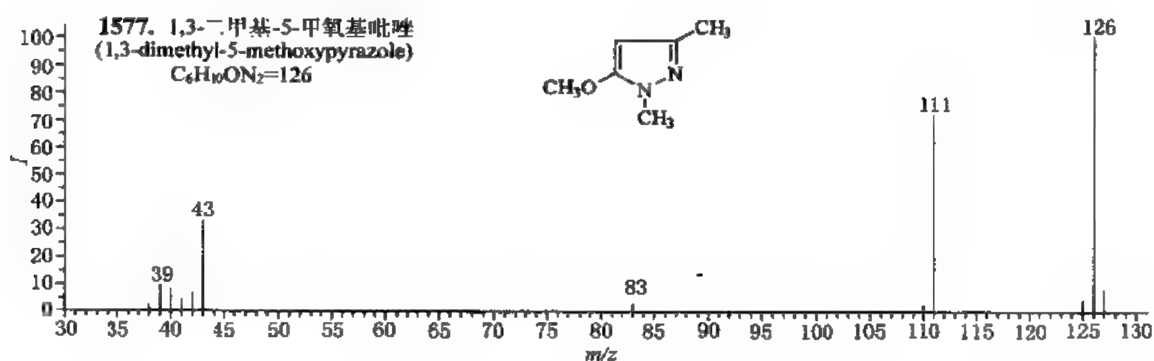
**1574.** 3,5-二甲基吡唑
(3,5-dimethylpyrazole)
$C_5H_8N_2$=96
$CH_3$
$CH_3$
N
N
H
96
28
39
54
65
68
81
I
m/z

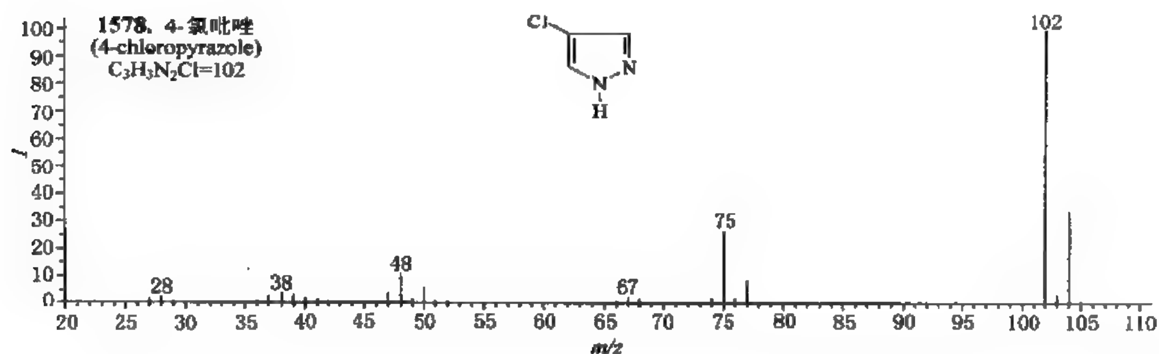
**1575.** 1,3,5-三甲基吡唑
(1,3,5-trimethylpyrazole)
$C_6H_{10}N_2$=110
$CH_3$
$CH_3$
N
N
$CH_3$
110
28
39
42
56
65
68
82
95
I
m/z



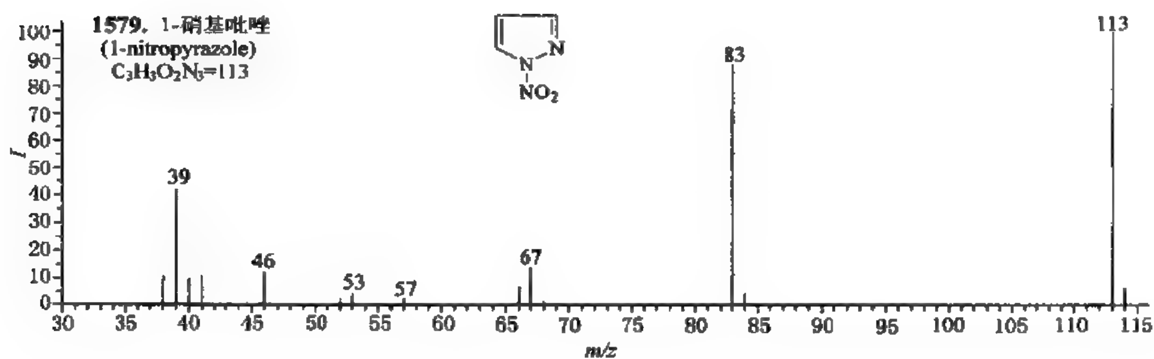
1576. 3,5-二甲基-1-乙基吡唑
(3,5-dimethyl-1-ethylpyrazole)
C7H12N2=124
CH3
CH3
N
N
C2H5
96
109
124
42
27
68
54
81
15
I
m/z

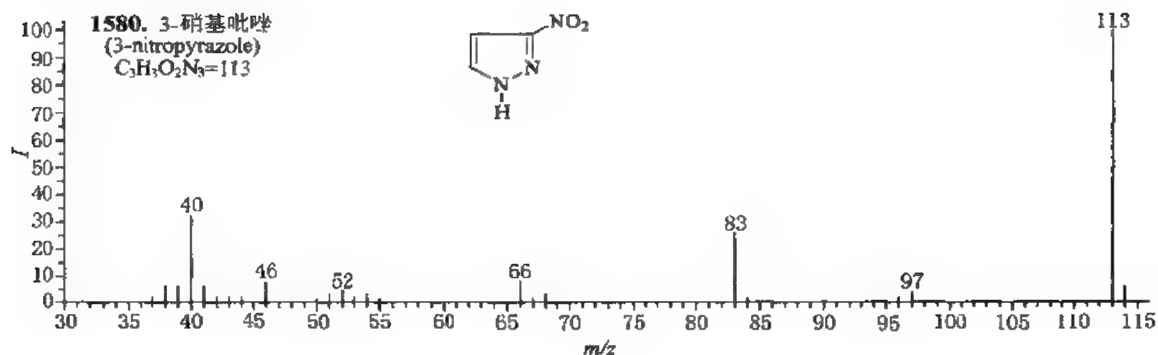
1577. 1,3-二甲基-5-甲氧基吡唑
(1,3-dimethyl-5-methoxypyrazole)
C6H10ON2=126
CH3
CH3O
N
N
CH3
126
111
43
39
83
I
m/z

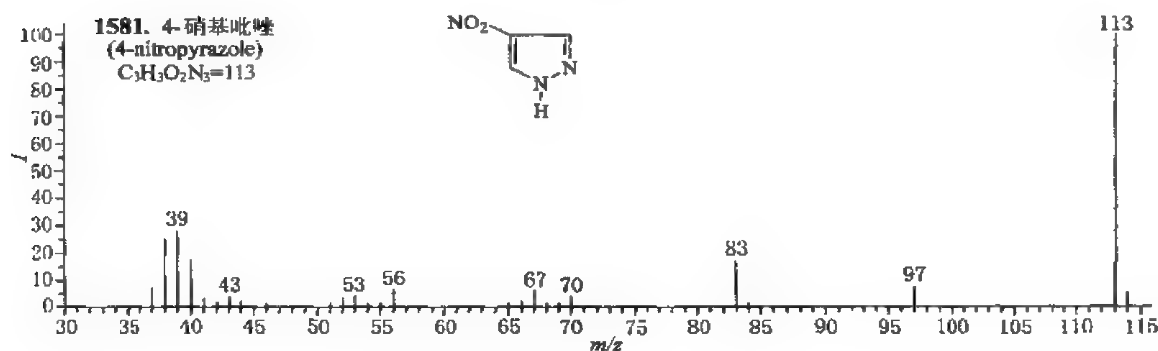



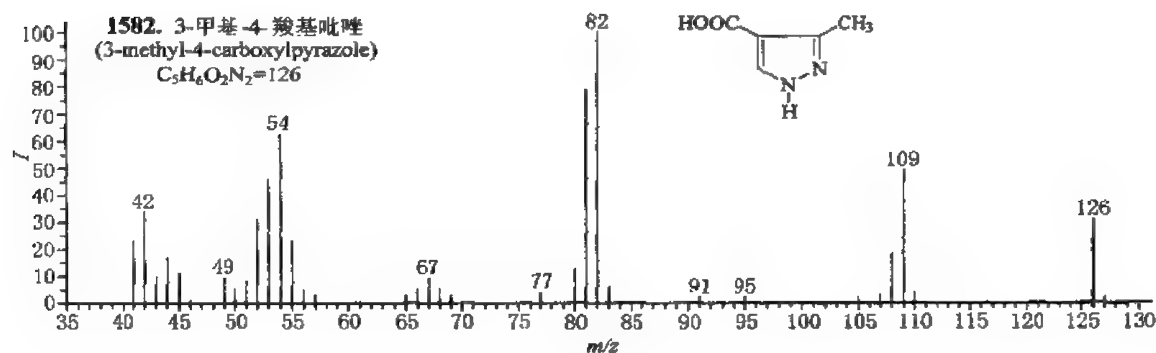
1578. 4-氯吡唑
(4-chloropyrazole)
C3H3N2Cl=102
Cl
N
N
H
102
75
48
28
38
67
I
m/z

1579. 1-硝基吡唑
(1-nitropyrazole)
C3H3O2N3=113
N
N
NO2
113
83
39
46
67
53
57
I
m/z



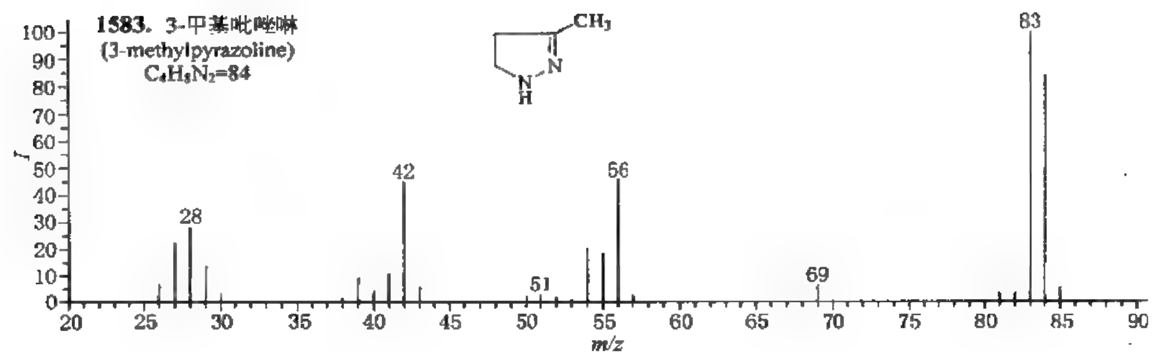



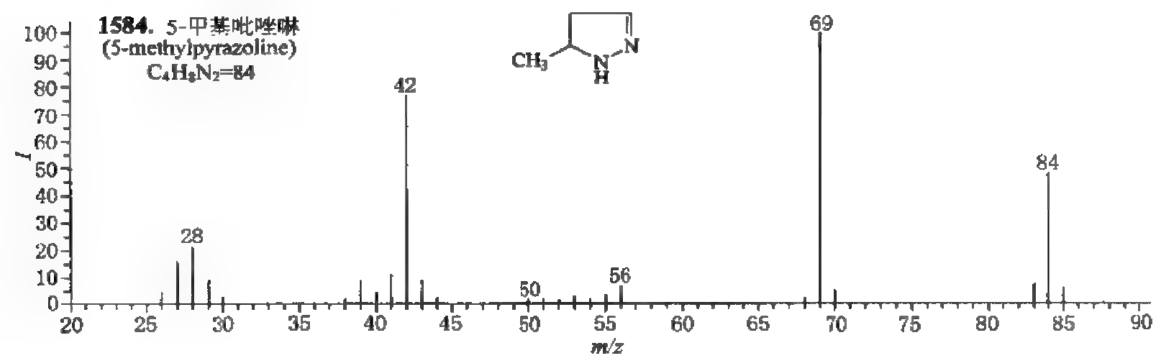

## 四、吡 唑 啉 类

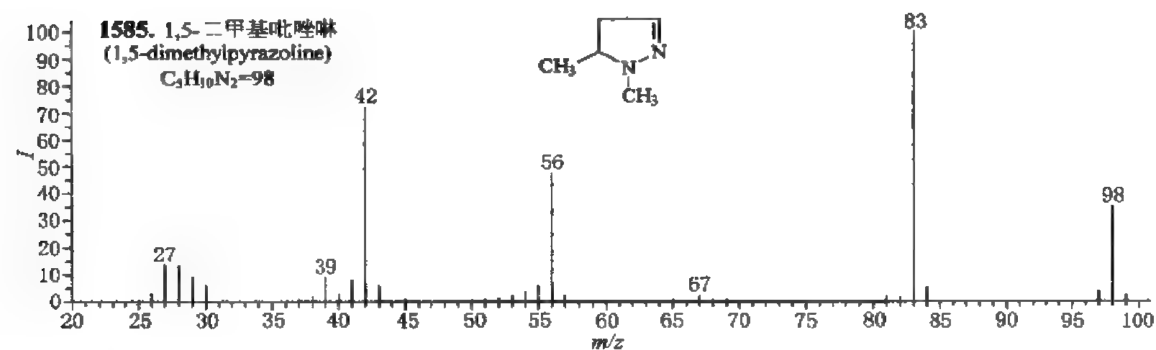
(1) 甲基吡唑啉类中的甲基与双键相连者（1583），常有强的 M－H 离子，然后是失去 CHN。甲基与氮原子邻位者（1584～1587，1589～1591）或 *N*-甲基取代者（1588，1589），M－$CH_3$离子很强，然后也是失去 CHN 或 $CH_3CN$，后者的离子 *m/z* 42 很强，它具有 $CH_3\overset{+}{N}{=}CH$ 的结构。

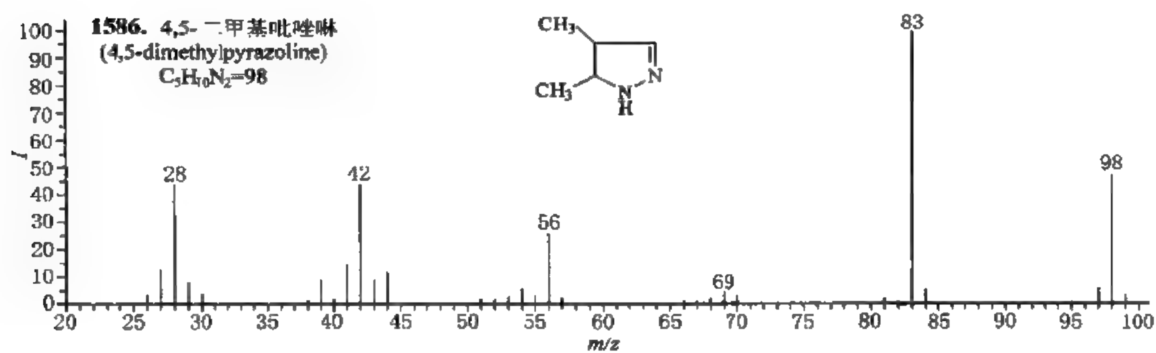
(2) 乙基取代的吡唑啉类，乙基连在双键或氮上者（1592，1593），M－$CH_3$ 离子很强；连在单键上者（1594，1595），M－$C_2H_5$ 离子很强。丙基取代者（1596，1597）情况相同，前者失去乙基，后者失去丙基。异丙基取代者（1598），前者失去甲基，后者失去异丙基。

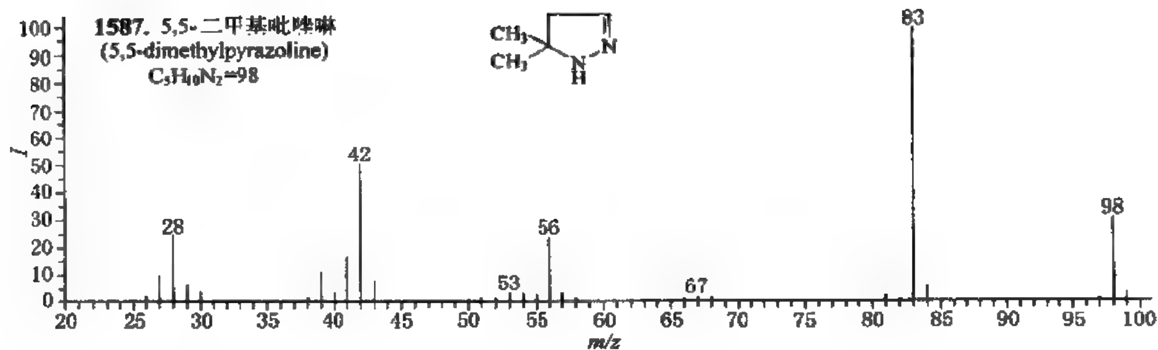
(3) 吡唑啉酮类（1599～1603）增加了 M－CO 或 M－CHO 离子。

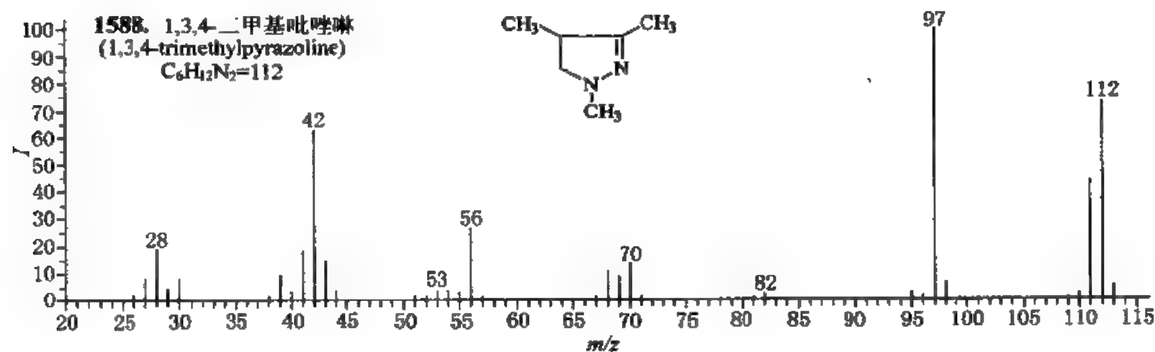

1583. 3-甲基吡唑啉
(3-methylpyrazoline)
$C_4H_8N_2$=84
CH3
N
N
H
I
m/z
28
42
51
56
69
83

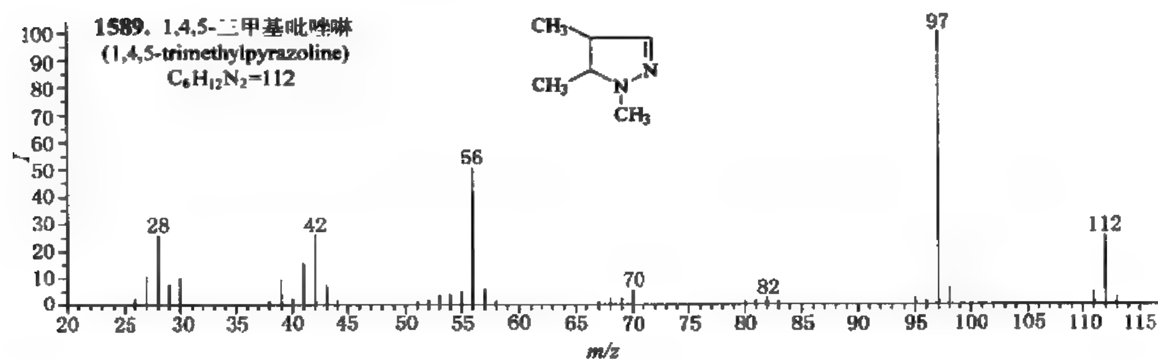

1584. 5-甲基吡唑啉
(5-methylpyrazoline)
$C_4H_8N_2$=84
CH3
N
N
H
I
m/z
28
42
50
56
69
84

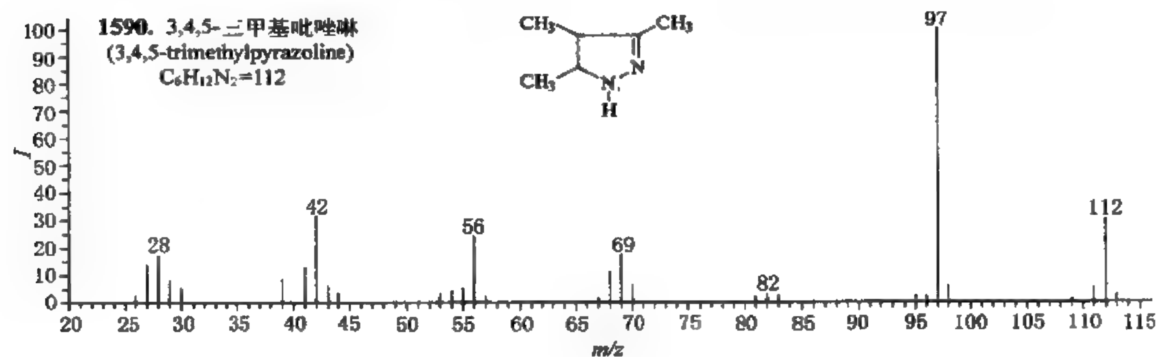

1585. 1,5-二甲基吡唑啉
(1,5-dimethylpyrazoline)
$C_5H_{10}N_2$=98
CH3
N
N
CH3
I
m/z
27
39
42
56
67
83
98

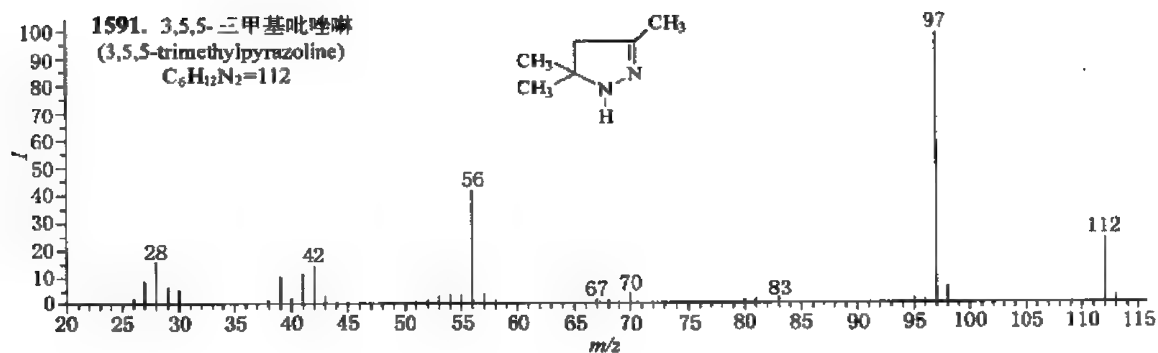

1586. 4,5-二甲基吡唑啉
(4,5-dimethylpyrazoline)
$C_5H_{10}N_2$=98
CH3
CH3
N
N
H
I
m/z
28
42
56
69
83
98


1587. 5,5-二甲基吡唑啉
(5,5-dimethylpyrazoline)
C5H10N2=98
83
42
98
28
56
53
67
m/z

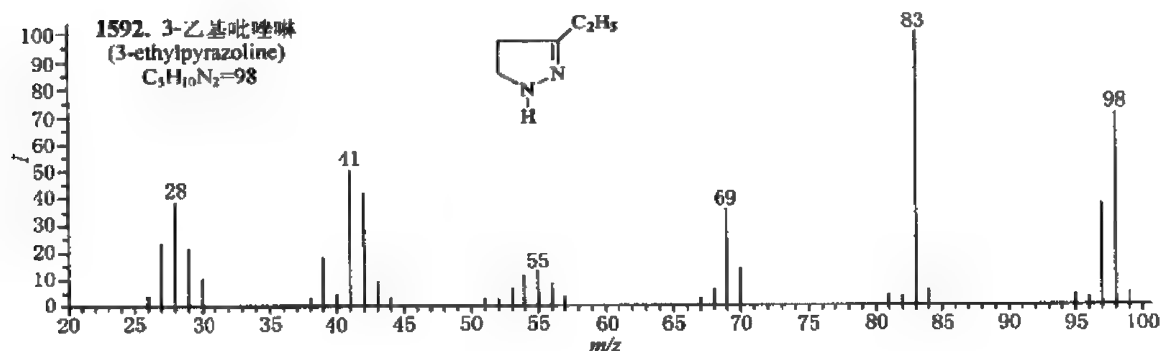

1588. 1,3,4-三甲基吡唑啉
(1,3,4-trimethylpyrazoline)
C6H12N2=112
97
112
42
56
28
70
53
82
m/z


1589. 1,4,5-三甲基吡唑啉
(1,4,5-trimethylpyrazoline)
C6H12N2=112
97
56
28
42
112
70
82
m/z

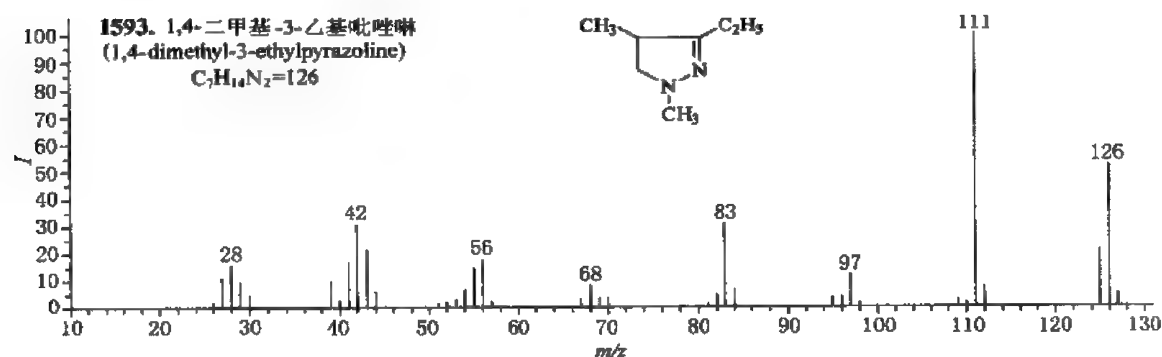

1590. 3,4,5-三甲基吡唑啉
(3,4,5-trimethylpyrazoline)
C6H12N2=112
97
42
112
56
28
69
82
m/z



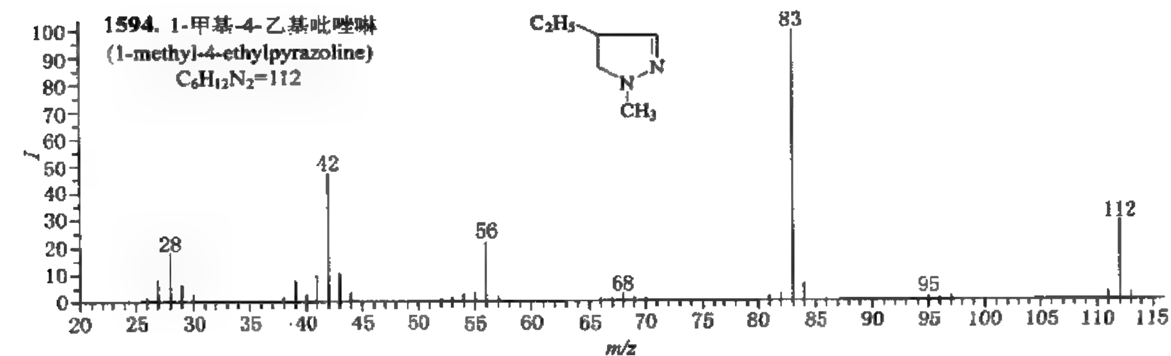
1591. 3,5,5-三甲基吡唑啉
(3,5,5-trimethylpyrazoline)
$C_6H_{12}N_2$=112

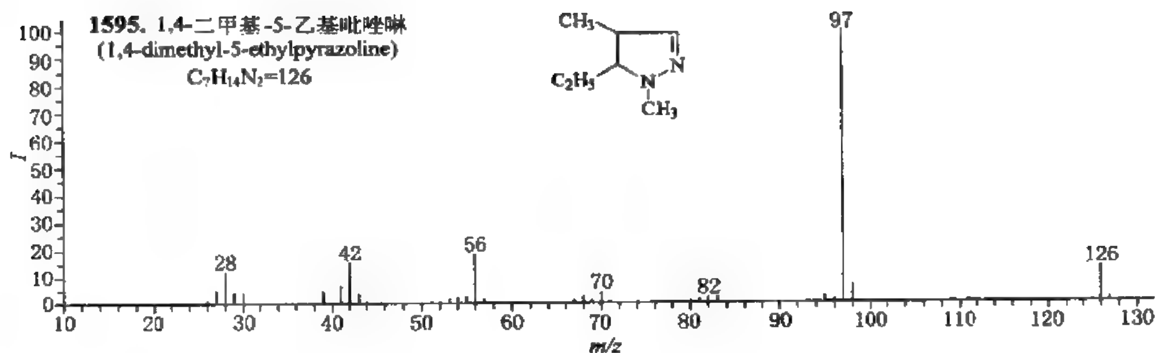
1592. 3-乙基吡唑啉
(3-ethylpyrazoline)
$C_5H_{10}N_2$=98

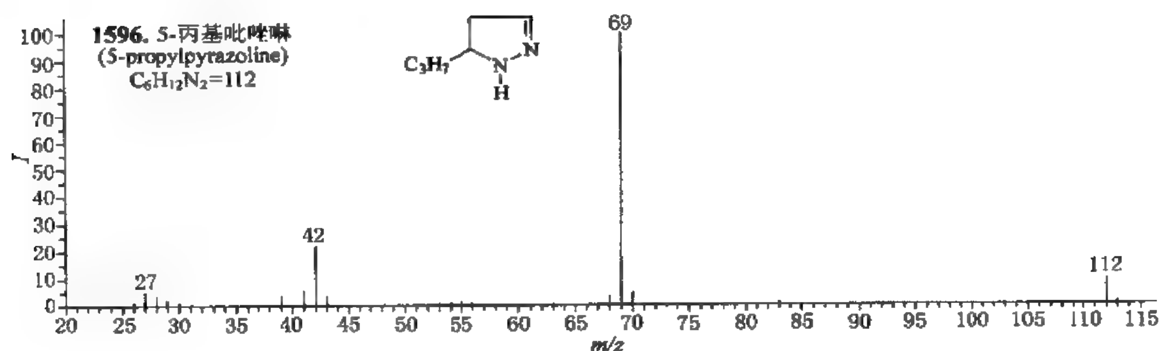



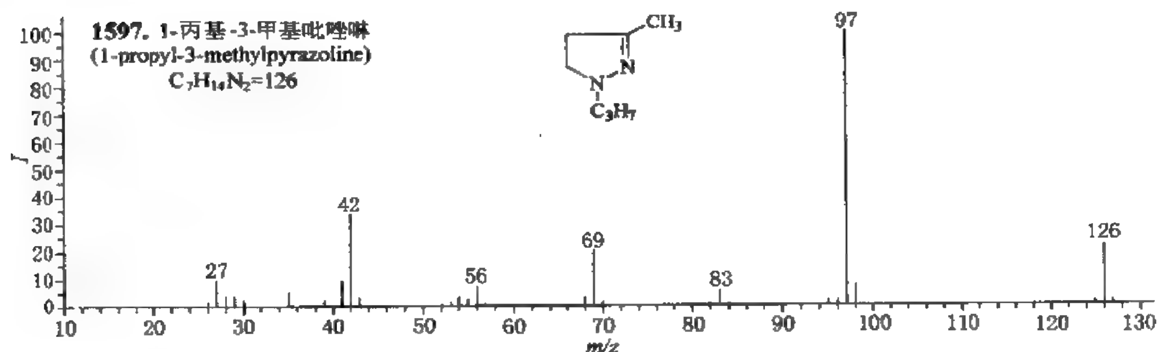
1593. 1,4-二甲基-3-乙基吡唑啉
(1,4-dimethyl-3-ethylpyrazoline)
$C_7H_{14}N_2$=126

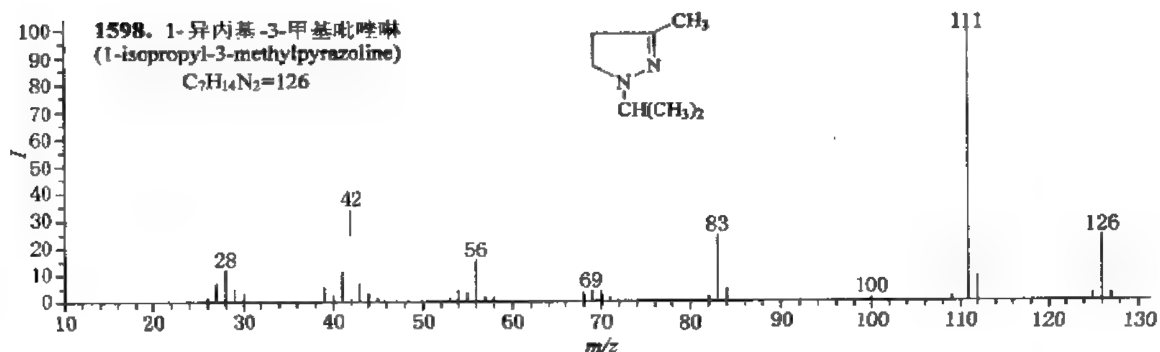



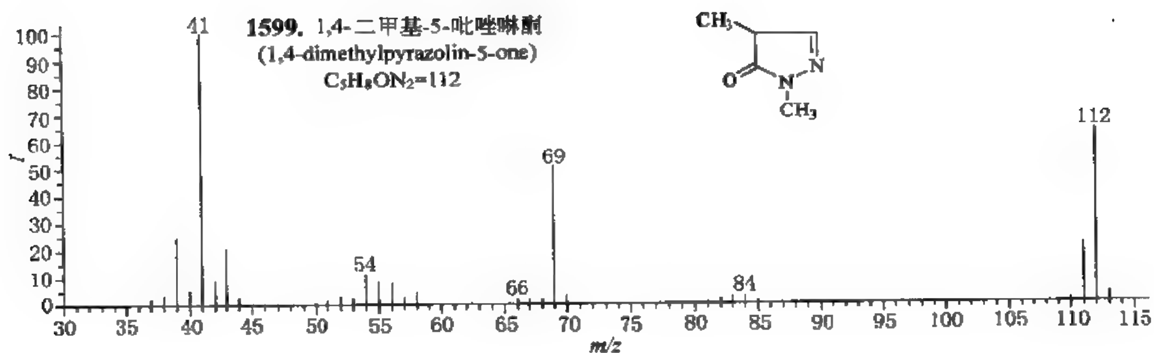
1594. 1-甲基-4-乙基吡唑啉
(1-methyl-4-ethylpyrazoline)
$C_6H_{12}N_2$=112

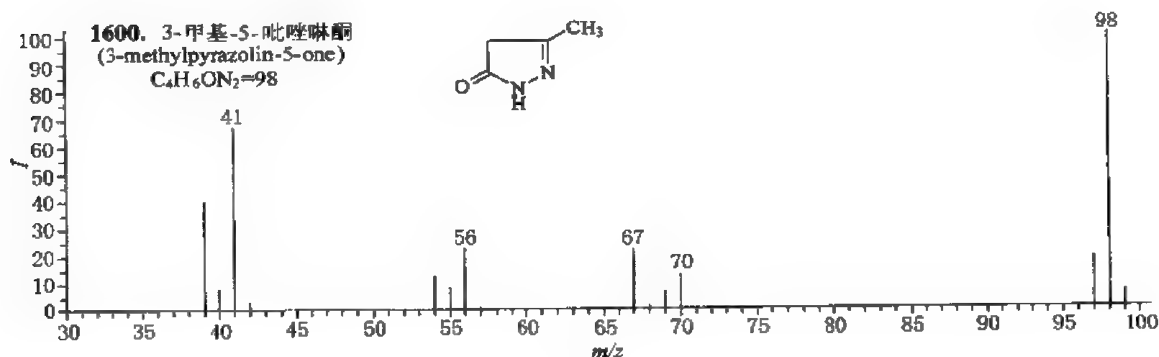

1595. 1,4-二甲基-5-乙基吡唑啉
(1,4-dimethyl-5-ethylpyrazoline)
C7H14N2=126
CH3
C2H5
N
N
CH3
97
28
42
56
70
82
126
I
m/z

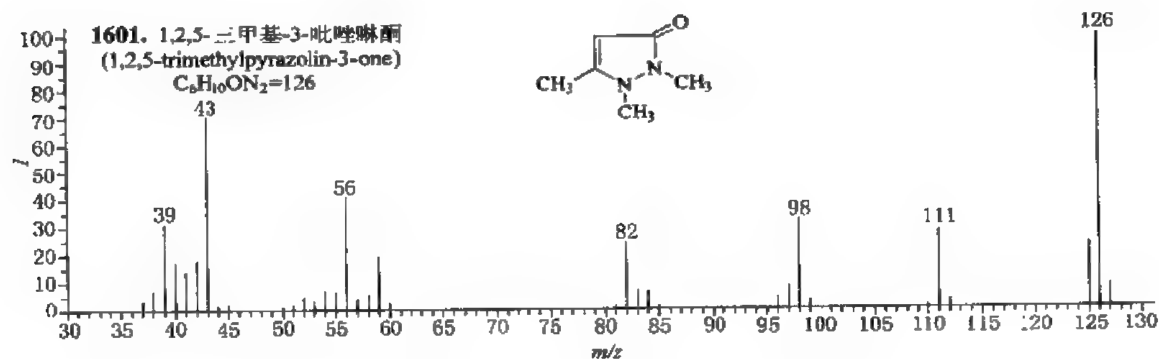

1596. 5-丙基吡唑啉
(5-propylpyrazoline)
C6H12N2=112
C3H7
N
N
H
69
27
42
112
I
m/z

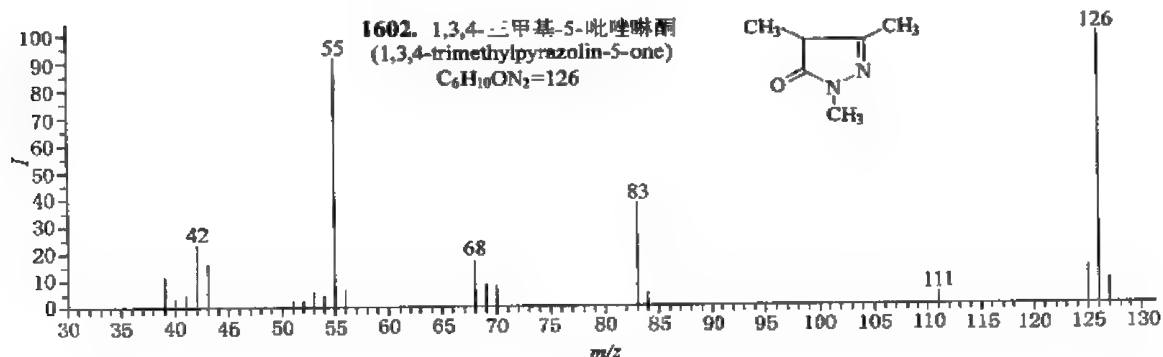

1597. 1-丙基-3-甲基吡唑啉
(1-propyl-3-methylpyrazoline)
C7H14N2=126
CH3
N
N
C3H7
97
27
42
56
69
83
126
I
m/z

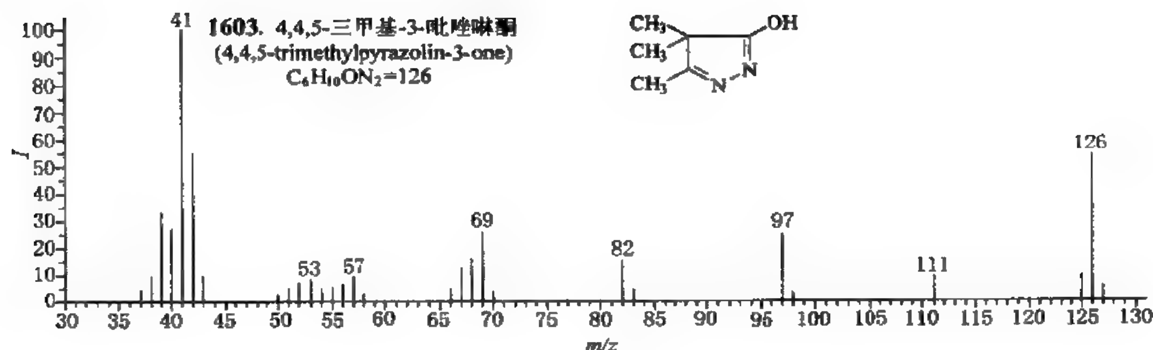

1598. 1-异丙基-3-甲基吡唑啉
(1-isopropyl-3-methylpyrazoline)
C7H14N2=126
CH3
N
N
CH(CH3)2
111
28
42
56
69
83
100
126
I
m/z


1599. 1,4-二甲基-5-吡唑啉酮
(1,4-dimethylpyrazolin-5-one)
C5H8ON2=112
CH3
O
N
N
CH3
41
54
66
69
84
112
I
m/z


1600. 3-甲基-5-吡唑啉酮
(3-methylpyrazolin-5-one)
C4H6ON2=98
CH3
O
N
N
H
41
56
67
70
98
I
m/z


1601. 1,2,5-三甲基-3-吡唑啉酮
(1,2,5-trimethylpyrazolin-3-one)
C6H10ON2=126
O
CH3
N
CH3
N
CH3
39
43
56
82
98
111
126
I
m/z


1602. 1,3,4-三甲基-5-吡唑啉酮
(1,3,4-trimethylpyrazolin-5-one)
C6H10ON2=126
CH3
CH3
O
N
N
CH3
42
55
68
83
111
126
I
m/z



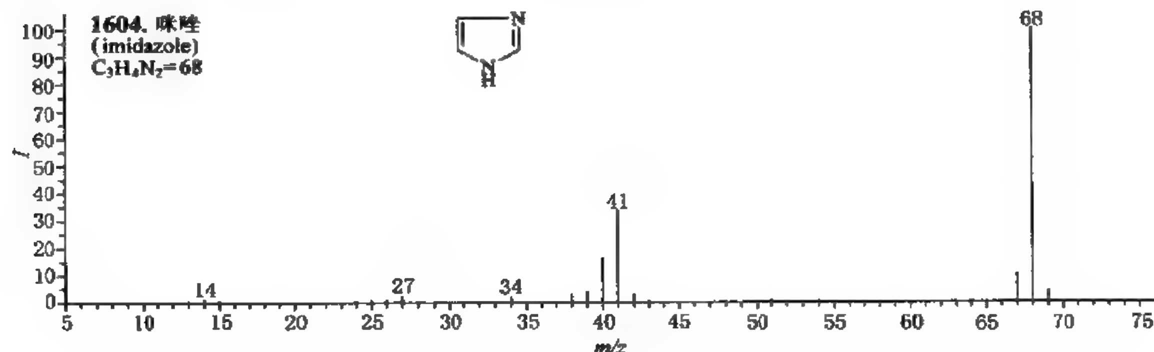

## 五、咪 唑 类

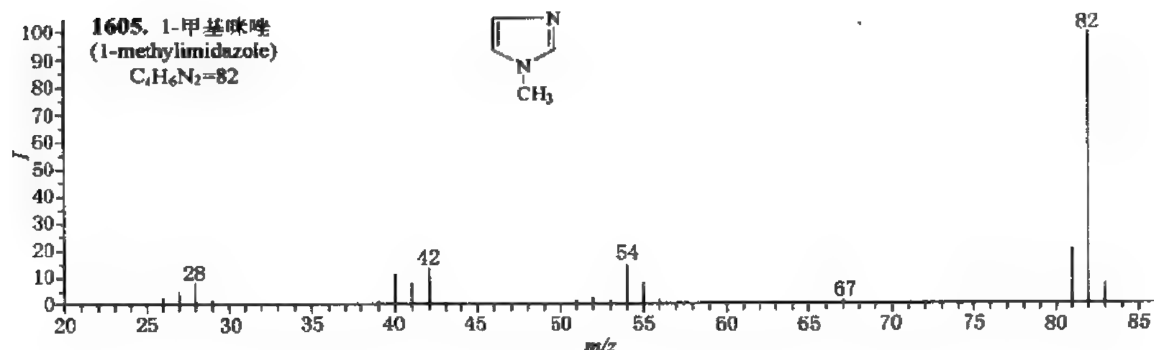
（1）咪唑（1604）本身的裂解是M－CHN，单甲基取代的咪唑类（1605～1607）主要裂解是M－H－CHN和M－CHN，二甲基取代物（1608，1609）还有$M-CH_3CN$和$M-H-CH_3CN$离子。乙基取代物（1610～1612）有$M-CH_3-CHN$和$M-C_2H_4-CHN$的裂解途径。羟甲基取代物（1613）又增加了$M-CH_2O-CHN$的裂解途径。

（2）乙酰基咪唑（1615）有$M-CH_3-CO-CHN$的裂解途径。

（3）羧基咪唑类（1616，1617）的裂解有M－OH，$M-H_2O$，$M-CO_2$，M－COOH，$M-CO_2-CHN$和M－COOH－CHN。

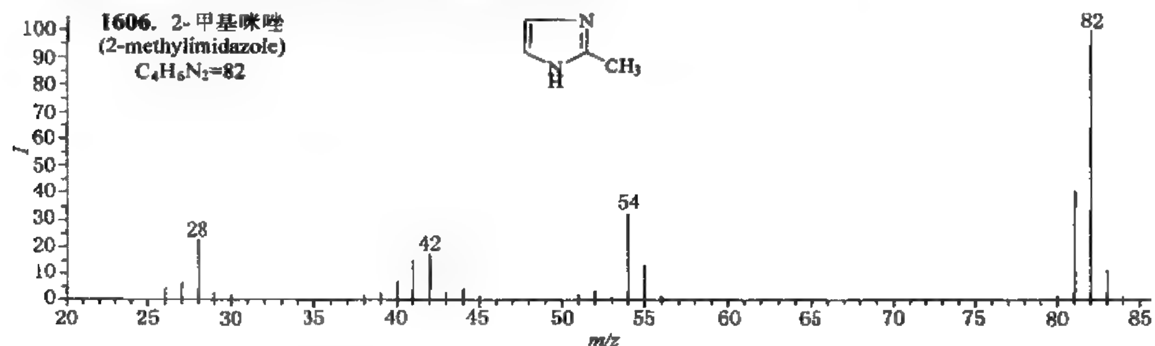
（4）甲氧羰基咪唑类（1618，1619）的裂解途径是$M-OCH_3-CHN-CO$或$M-OCH_3-CO-CHN$。

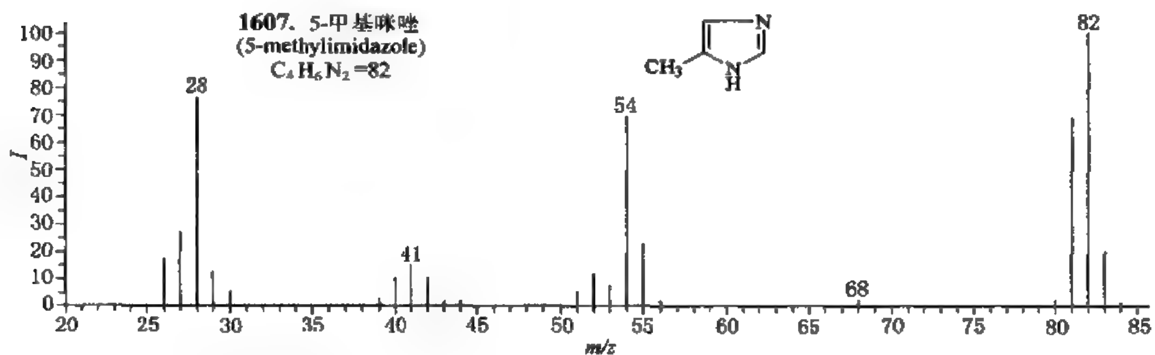


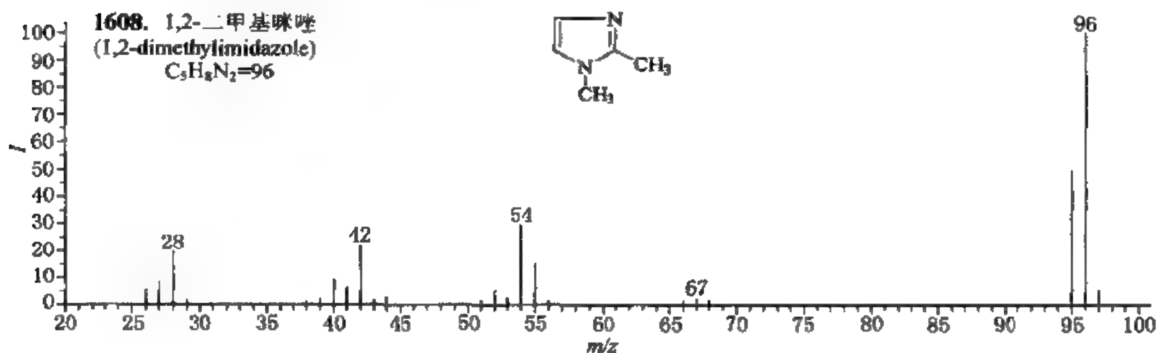



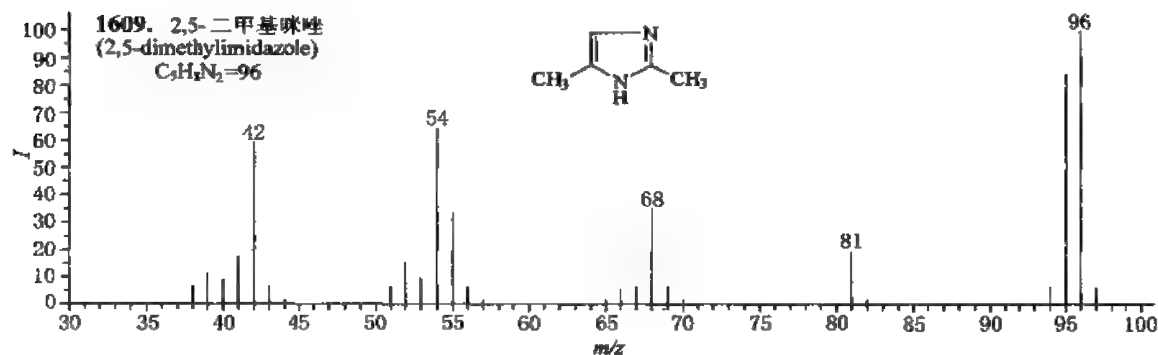
(5) 4-氨基-5-氨甲酰基咪唑（1620）有两条裂解途径，即 M$-NH_2-CO-$CHN 和 M$-NH_3-CO-$CHN。

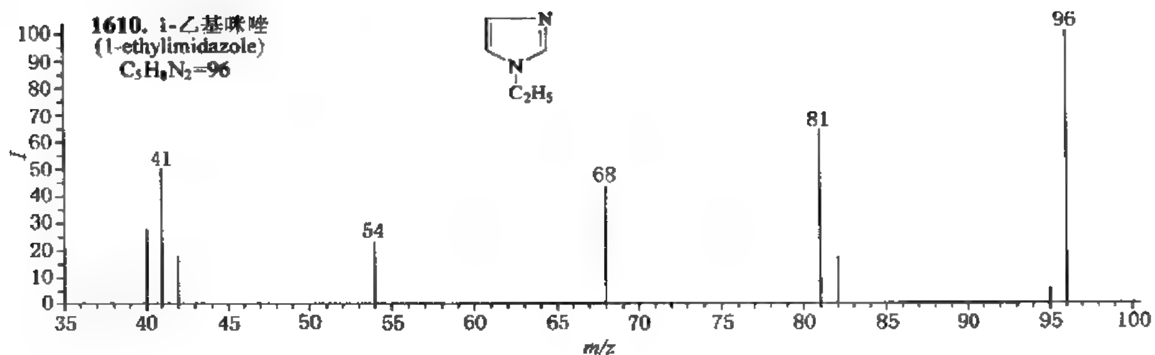
(6) 硝基咪唑类中的 2 位取代物(1621)的两条裂解途径是 M$-$NO$-$CHN 和 M$-NO_2-$CHN，5-硝基物（1622）的前一条裂解途径改为 M$-$NO$-$CO。



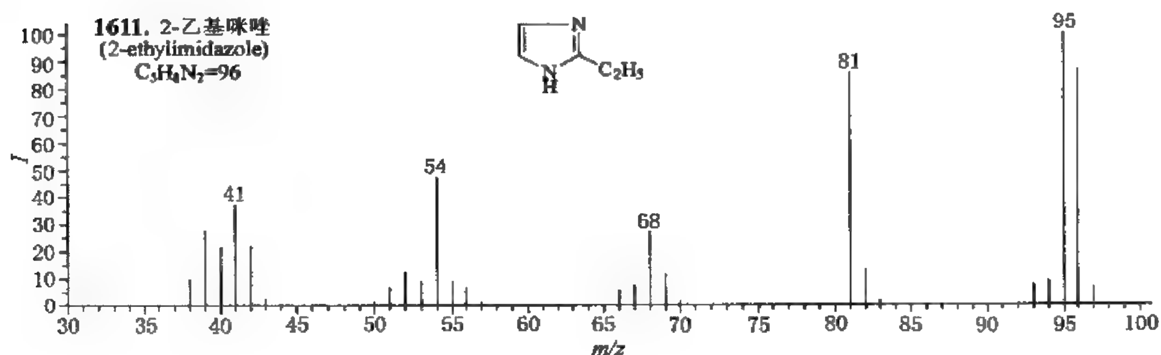



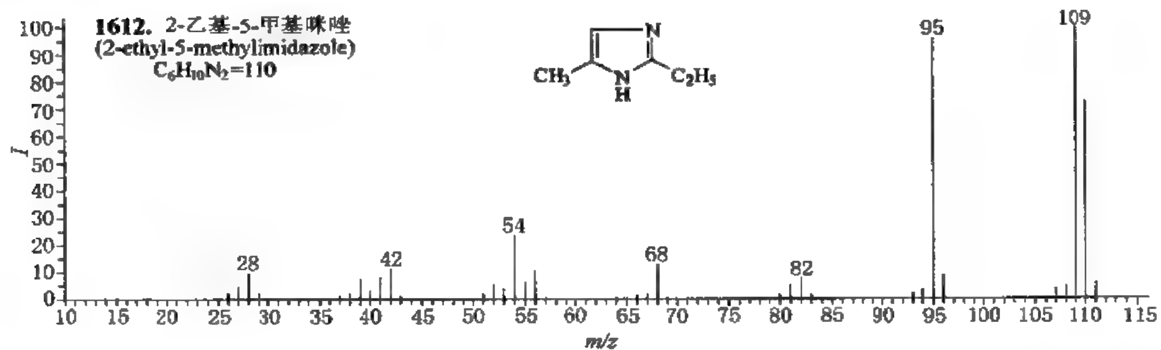





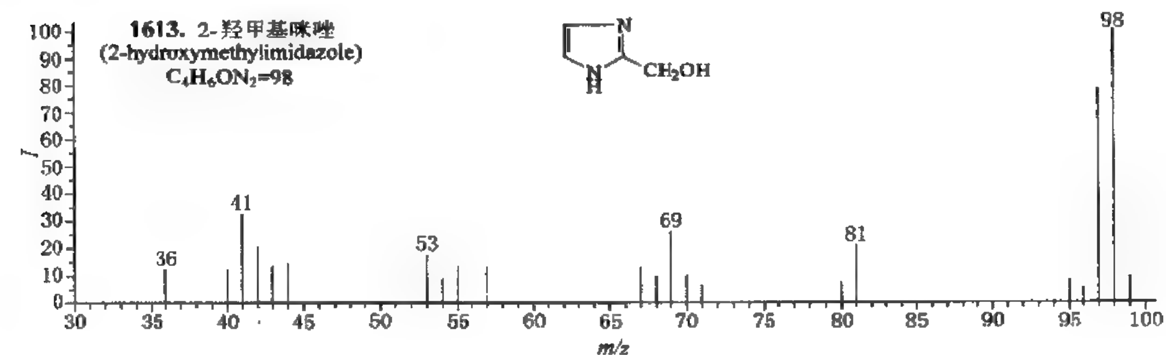
1610. 1-乙基咪唑
(1-ethylimidazole)
C5H8N2=96
N
N
C2H5
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
I
41
54
68
81
96
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80
85
90
95
100
m/z

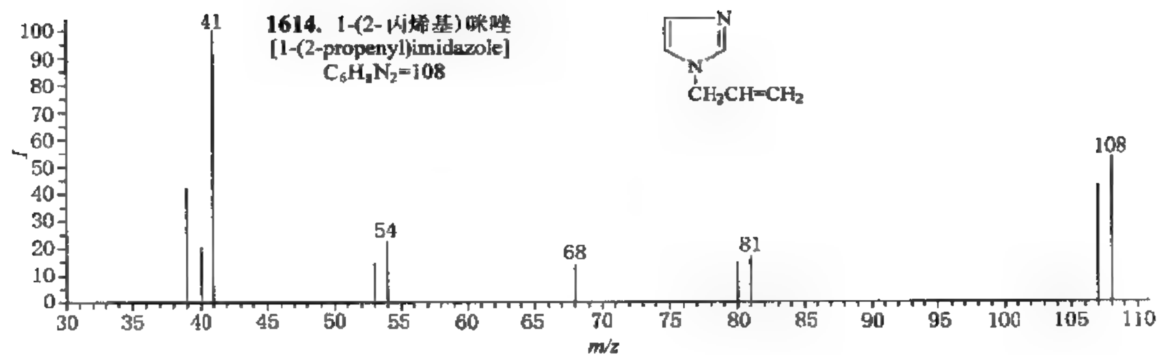
1611. 2-乙基咪唑
(2-ethylimidazole)
C5H8N2=96
N
N
H
C2H5
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
I
41
54
68
81
95
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80
85
90
95
100
m/z

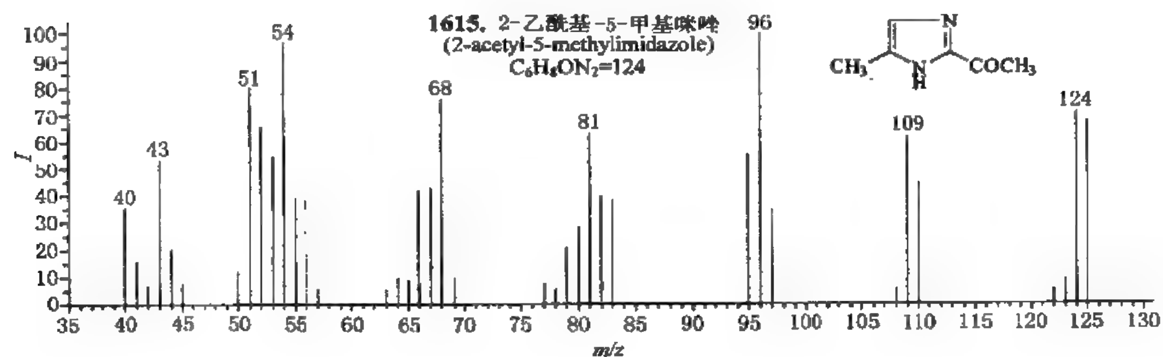



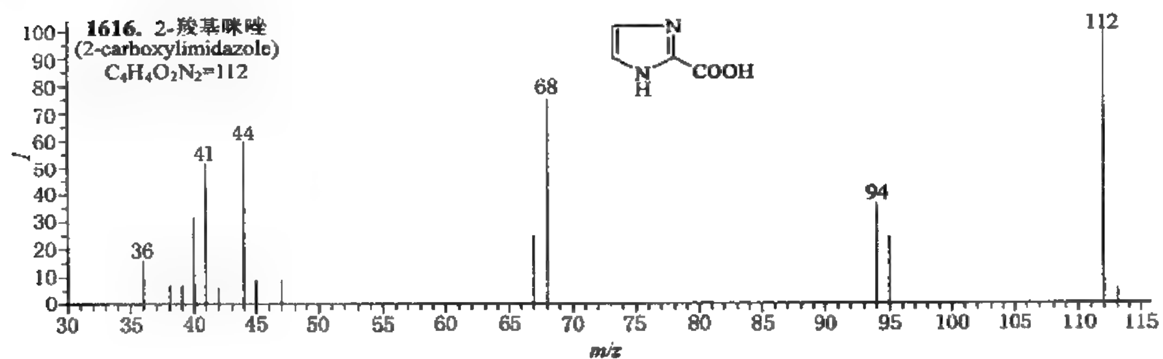
1612. 2-乙基-5-甲基咪唑
(2-ethyl-5-methylimidazole)
C6H10N2=110
N
CH3
N
H
C2H5
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
I
28
42
54
68
82
95
109
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80
85
90
95
100
105
110
115
m/z

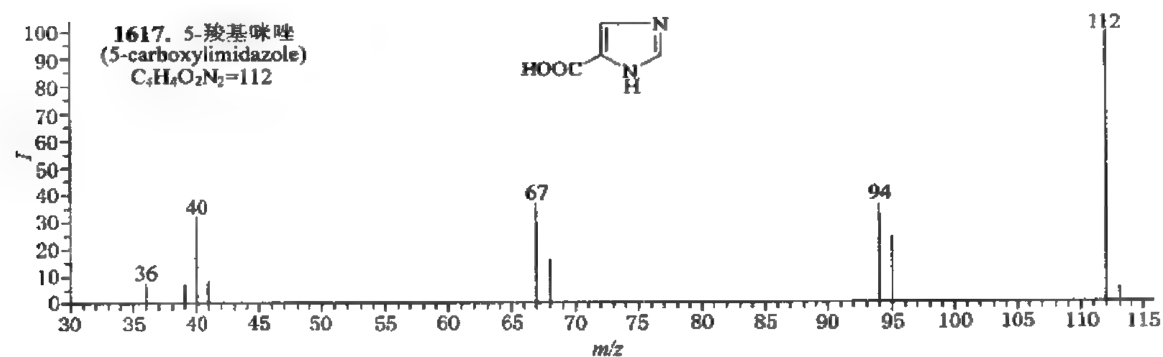



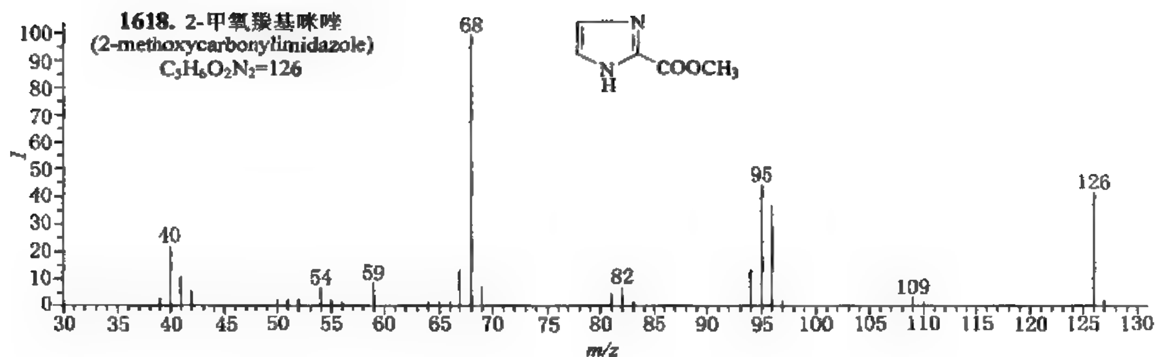
1613. 2-羟甲基咪唑
(2-hydroxymethylimidazole)
C4H6ON2=98
N
N
H
CH2OH
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
I
36
41
53
69
81
98
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80
85
90
95
100
m/z


1614. 1-(2-丙烯基)咪唑
[1-(2-propenyl)imidazole]
$C_6H_8N_2$=108
N
N
$CH_2CH$=$CH_2$
41
54
68
81
108
I
m/z

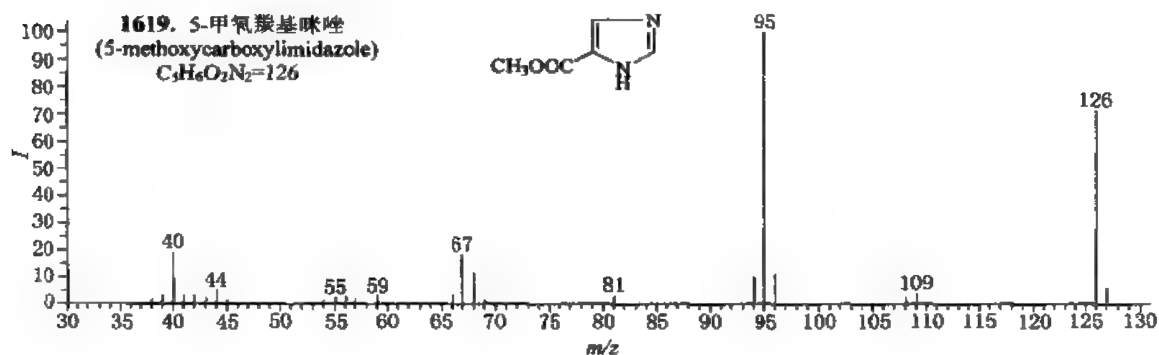

1615. 2-乙酰基-5-甲基咪唑
(2-acetyl-5-methylimidazole)
$C_6H_8ON_2$=124
N
$CH_3$
N
H
$COCH_3$
40
43
51
54
68
81
96
109
124
I
m/z


1616. 2-羧基咪唑
(2-carboxylimidazole)
$C_4H_4O_2N_2$=112
N
N
H
COOH
36
41
44
68
94
112
I
m/z

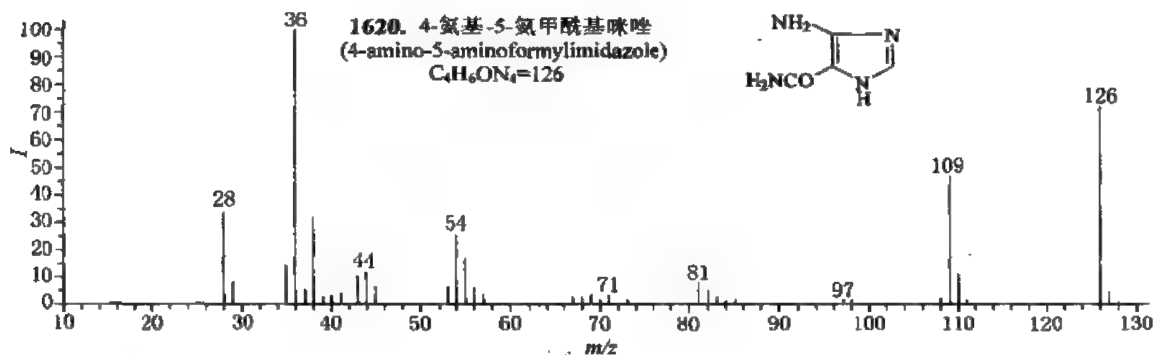

1617. 5-羧基咪唑
(5-carboxylimidazole)
$C_4H_4O_2N_2$=112
N
HOOC
N
H
36
40
67
94
112
I
m/z



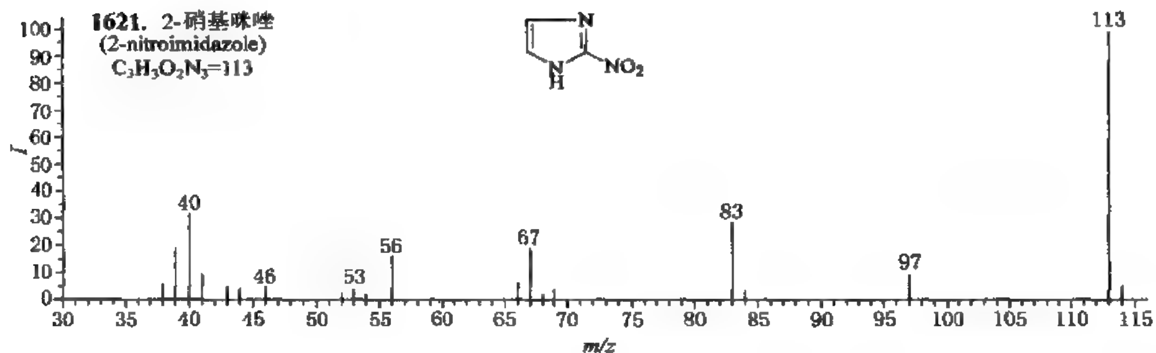
1618. 2-甲氧羰基咪唑
(2-methoxycarbonylimidazole)
$C_5H_6O_2N_2$=126
N
N
H
$COOCH_3$
68
95
126
40
54
59
82
109
I
m/z

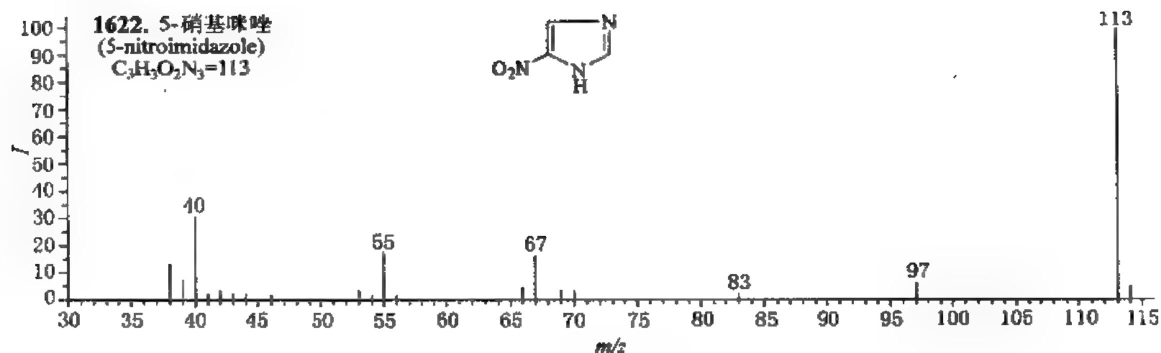
1619. 5-甲氧羰基咪唑
(5-methoxycarboxylimidazole)
$C_5H_6O_2N_2$=126
$CH_3OOC$
N
N
H
95
126
40
44
55
59
67
81
109
I
m/z

1620. 4-氨基-5-氨甲酰基咪唑
(4-amino-5-aminoformylimidazole)
$C_4H_6ON_4$=126
$NH_2$
$H_2NCO$
N
N
H
36
126
109
28
54
44
71
81
97
I
m/z

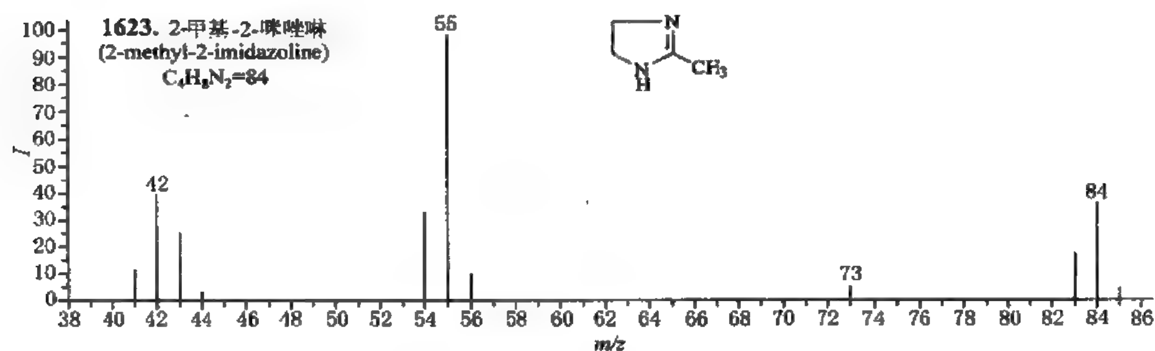
1621. 2-硝基咪唑
(2-nitroimidazole)
$C_3H_3O_2N_3$=113
N
N
H
$NO_2$
113
40
83
56
67
46
53
97
I
m/z

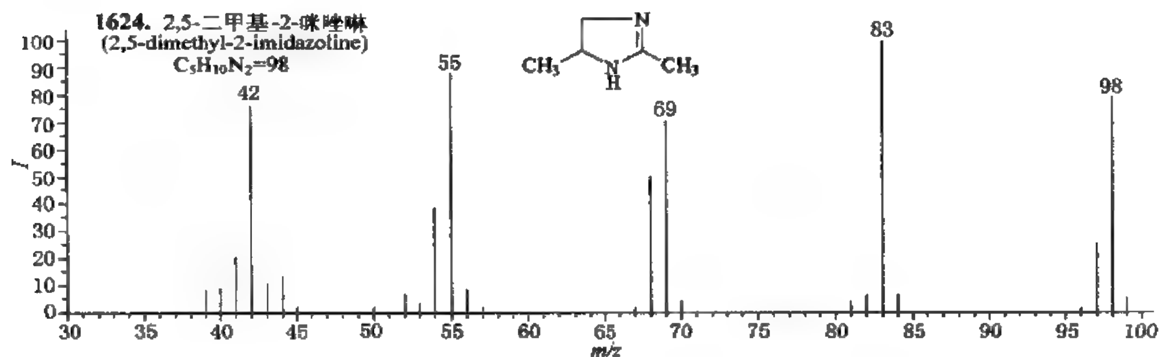


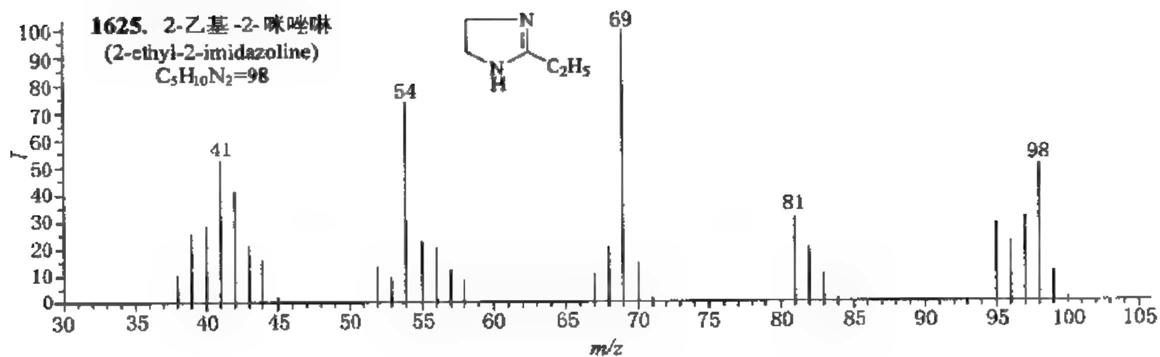

## 六、咪 唑 啉 类

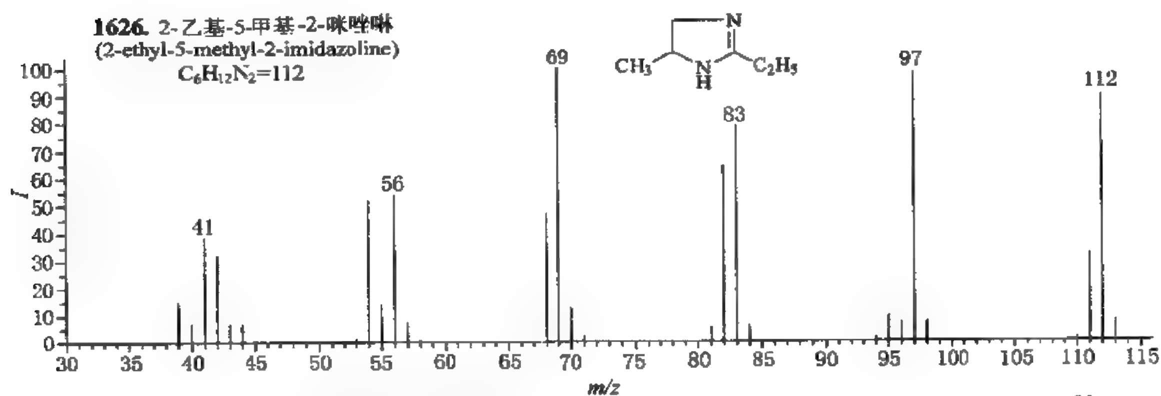
(1) 2-甲基-2-咪唑啉 (1623) 有 M—H, M—$CH_2NH$ 和 M—$CH_2NH_2$ 离子, 二甲基取代物 (1624) 有 M—$CH_3$ 和 M—$NHCHCH_3$ 离子, 乙基咪唑啉类 (1625, 1626) 能失去乙基。

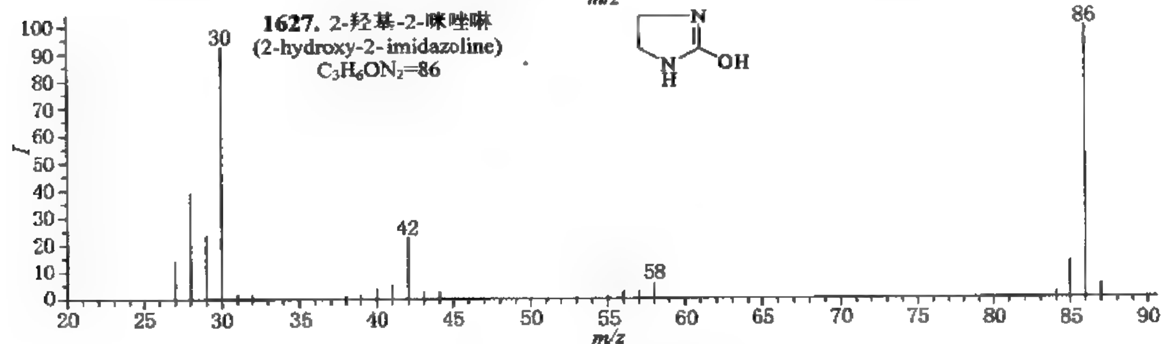
(2) 2-羟基-2-咪唑啉 (1627) 有 M—CO, M—NH$\dot{C}$OH 和 $CH_2{=}\overset{+}{N}H_2$ 离子。



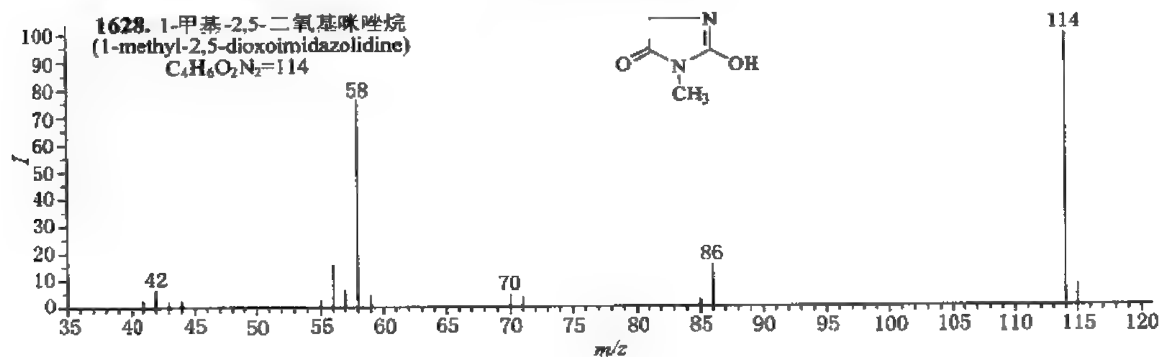


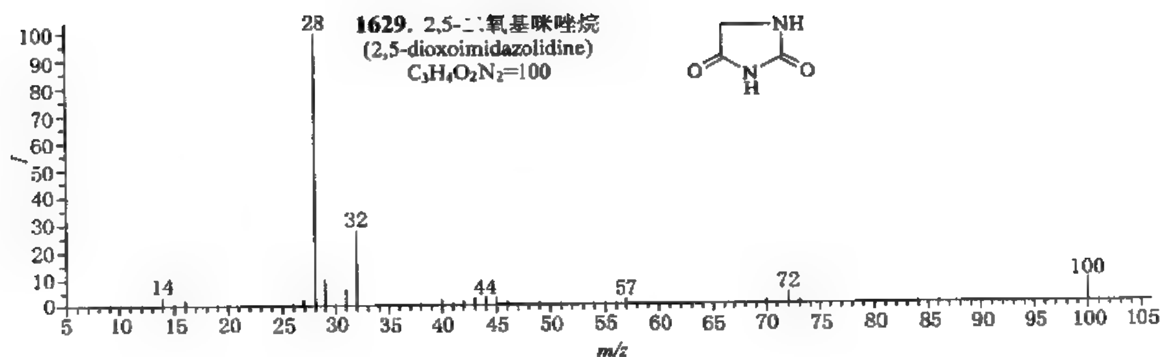



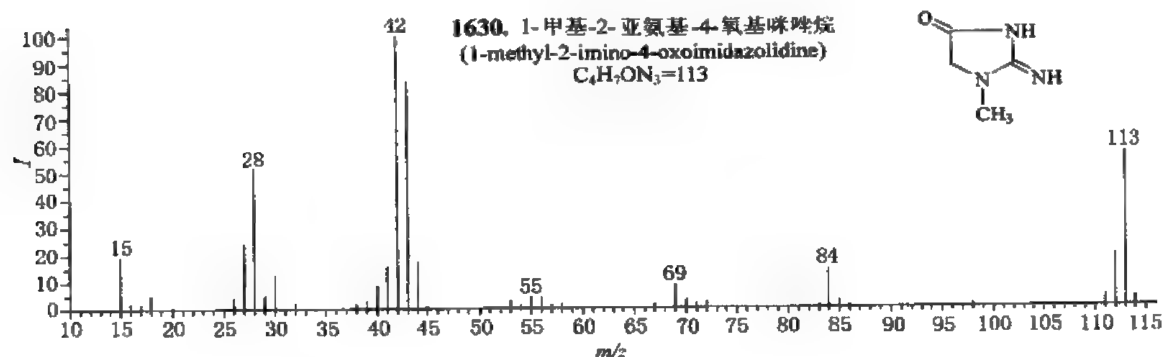

## 七、咪唑烷酮类

几个咪唑烷酮化合物（1628～1635）都有 M—CO 离子。

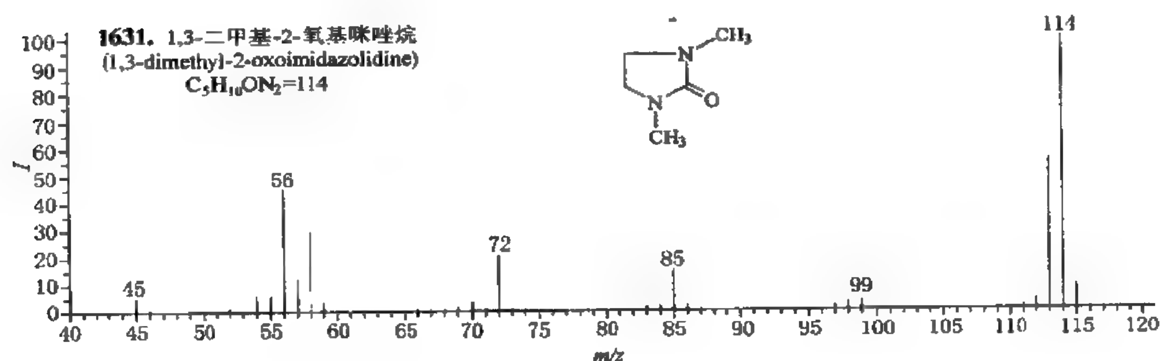




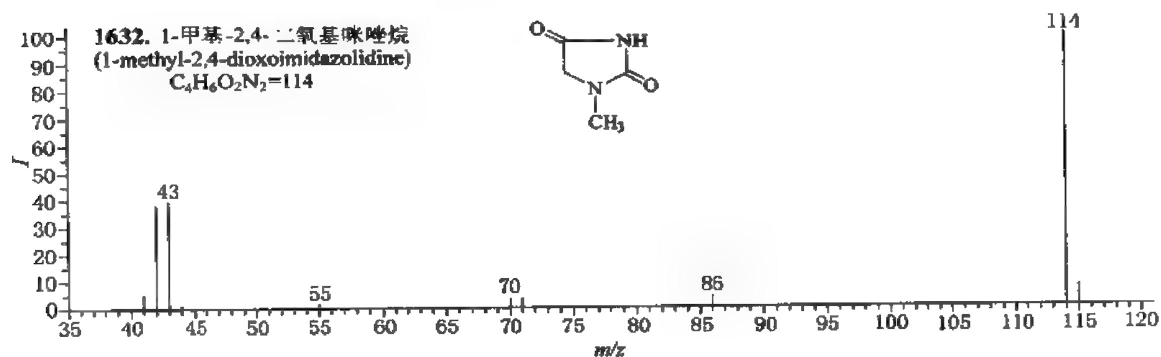
1629. 2,5-二氧基咪唑烷
(2,5-dioxoimidazolidine)
$C_3H_4O_2N_2$=100
NH
O
N
H
O
28
32
14
44
57
72
100
I
m/z

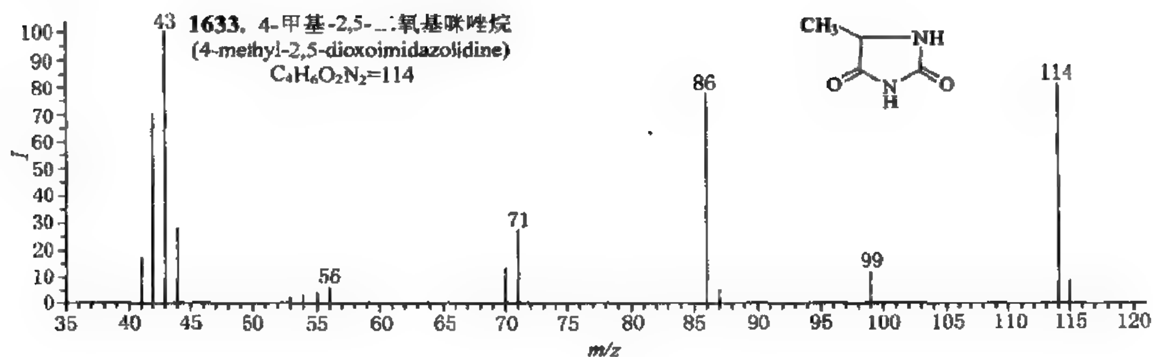
1630. 1-甲基-2-亚氨基-4-氧基咪唑烷
(1-methyl-2-imino-4-oxoimidazolidine)
$C_4H_7ON_3$=113
O
NH
N
NH
$CH_3$
42
28
15
55
69
84
113
I
m/z

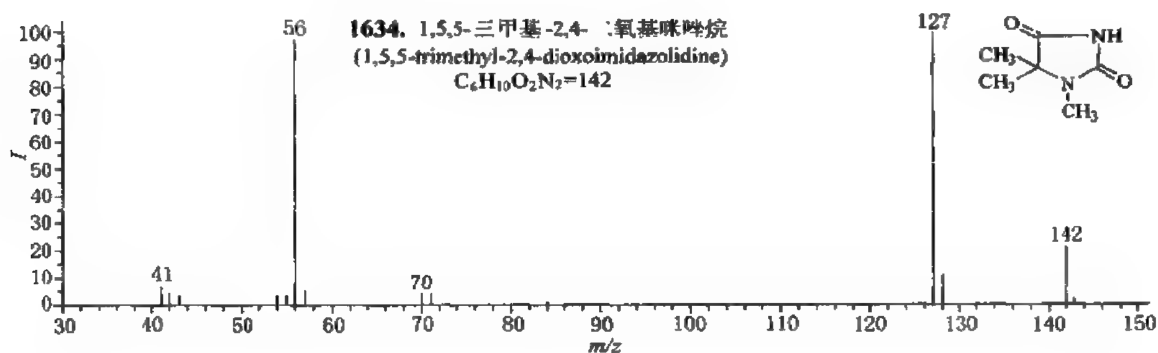



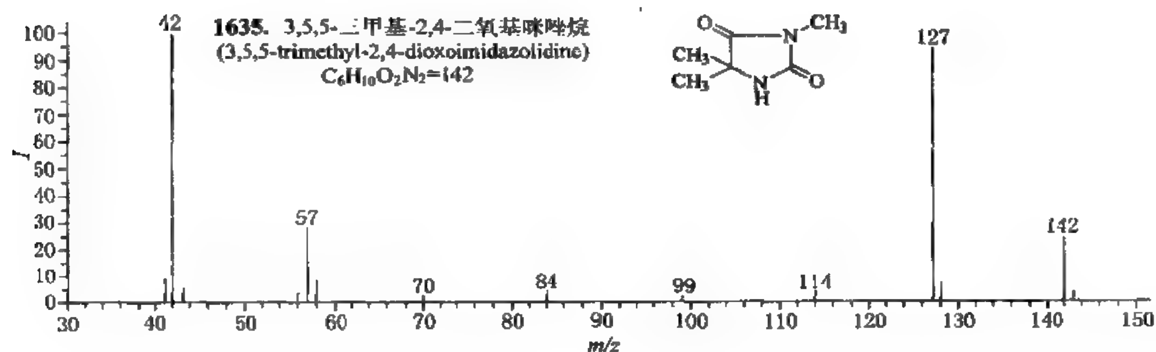
1631. 1,3-二甲基-2-氧基咪唑烷
(1,3-dimethyl-2-oxoimidazolidine)
$C_5H_{10}ON_2$=114
N
$CH_3$
O
N
$CH_3$
114
56
45
72
85
99
I
m/z

1632. 1-甲基-2,4-二氧基咪唑烷
(1-methyl-2,4-dioxoimidazolidine)
$C_4H_6O_2N_2$=114
O
NH
N
O
$CH_3$
114
43
55
70
86
I
m/z




## 八、三 唑 类

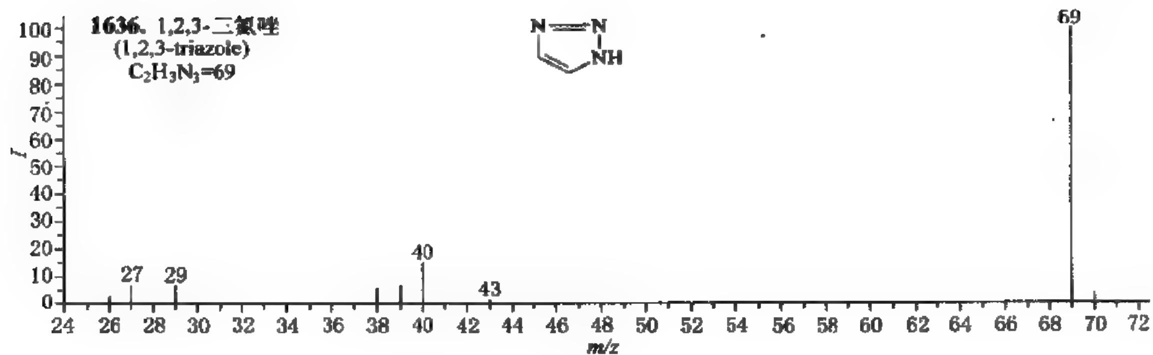
（1）三唑类（1636～1642，1646，1647）的主要裂解是 M－CHN。

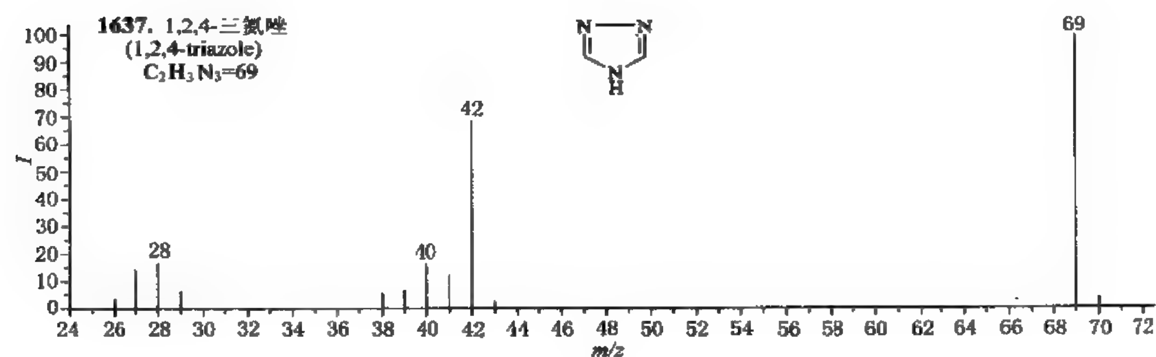
（2）乙基三唑类（1643～1645）的主要裂解是 $M-CH_3-CHN$ 和 M－CHN，有的出现 $M-C_2H_4$ 离子。

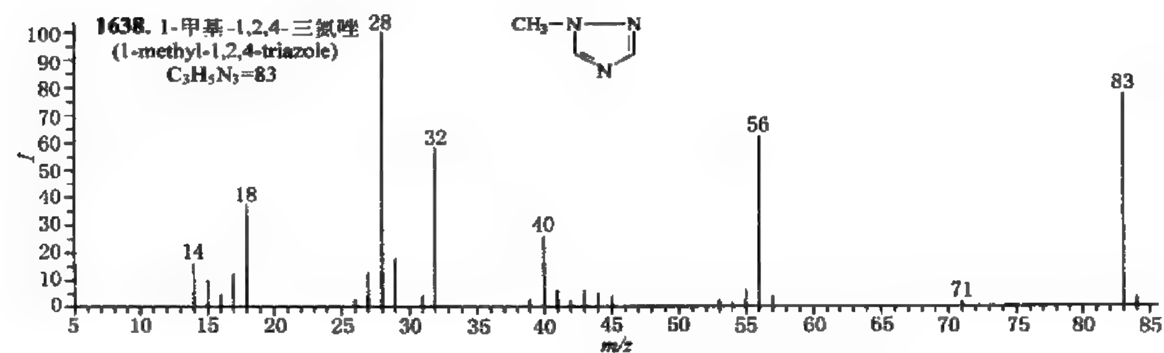
（3）氯代三唑类（1648，1649）的裂解仍然是 M－CHN。

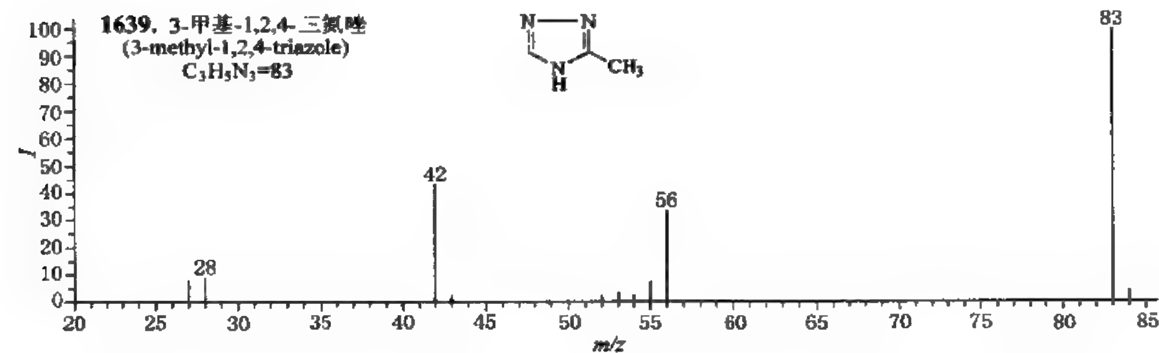
（4）不能失去 CHN 的甲基取代三唑类，常能失去 $CH_3C\equiv N$。

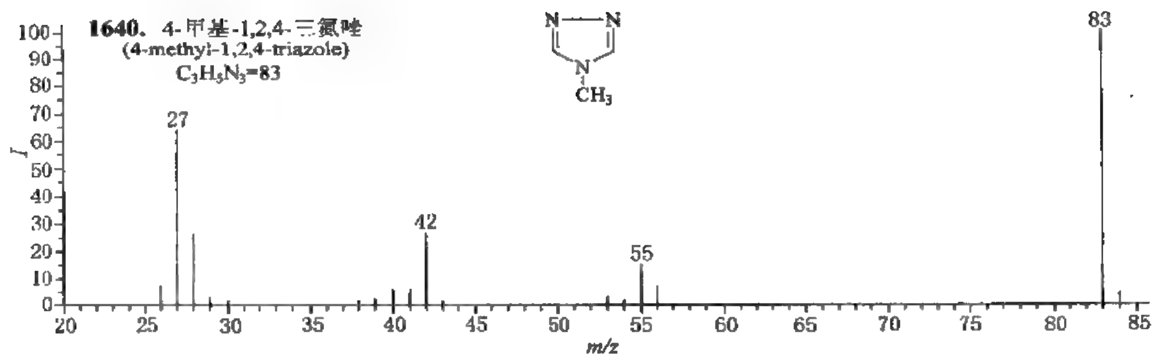
（5）具有亚氨基取代的三唑类化合物（1651～1654）常能失去 NH═C═NH。

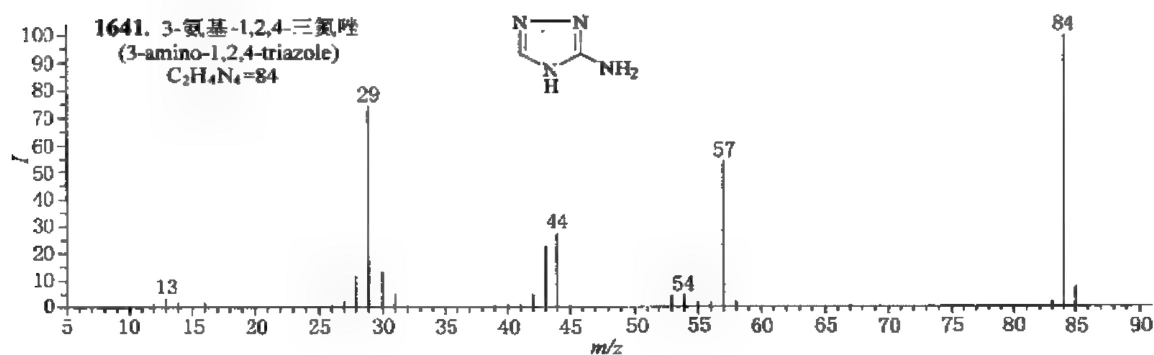

1636. 1,2,3-三氮唑
(1,2,3-triazole)
C2H3N3=69
N N NH
69
40
27 29
43
I
m/z

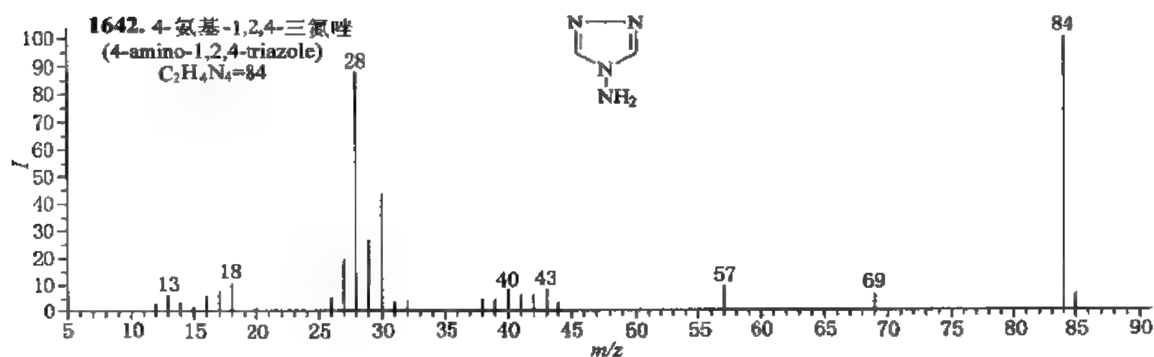

1637. 1,2,4-三氮唑
(1,2,4-triazole)
C2H3N3=69
N N N H
69
42
28
40
I
m/z

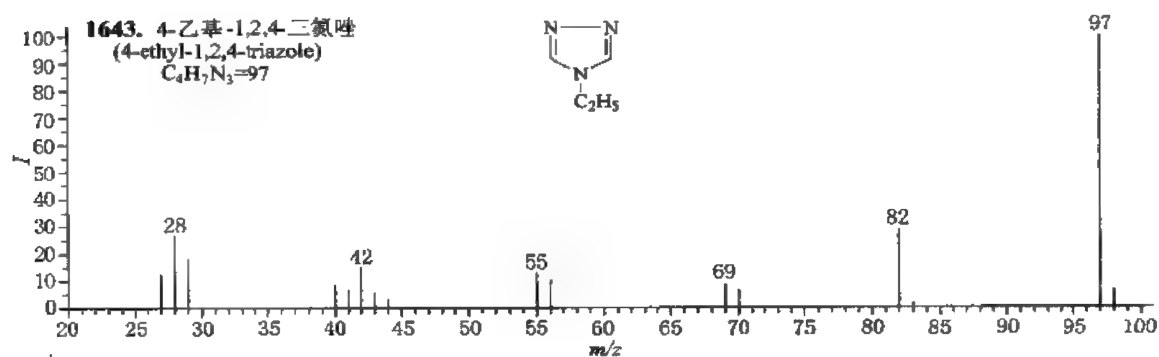

1638. 1-甲基-1,2,4-三氮唑
(1-methyl-1,2,4-triazole)
C3H5N3=83
CH3 N N N
28
83
32
56
18
40
14
71
I
m/z

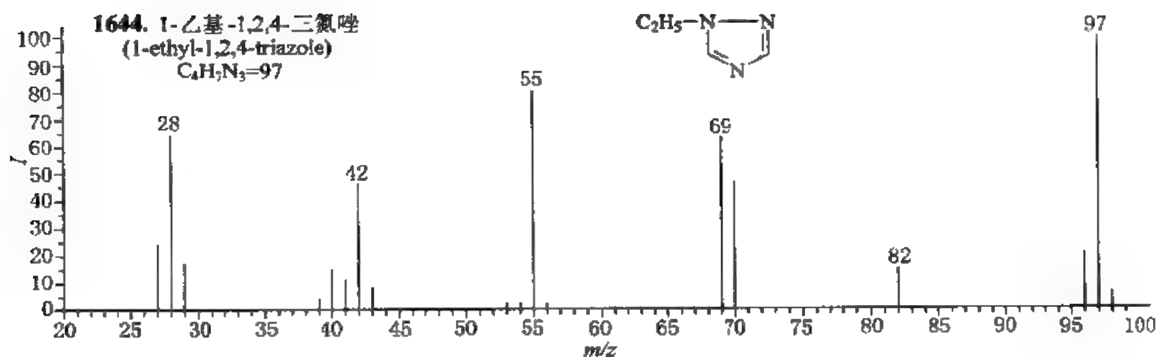

1639. 3-甲基-1,2,4-三氮唑
(3-methyl-1,2,4-triazole)
C3H5N3=83
N N N H CH3
83
42
56
28
I
m/z

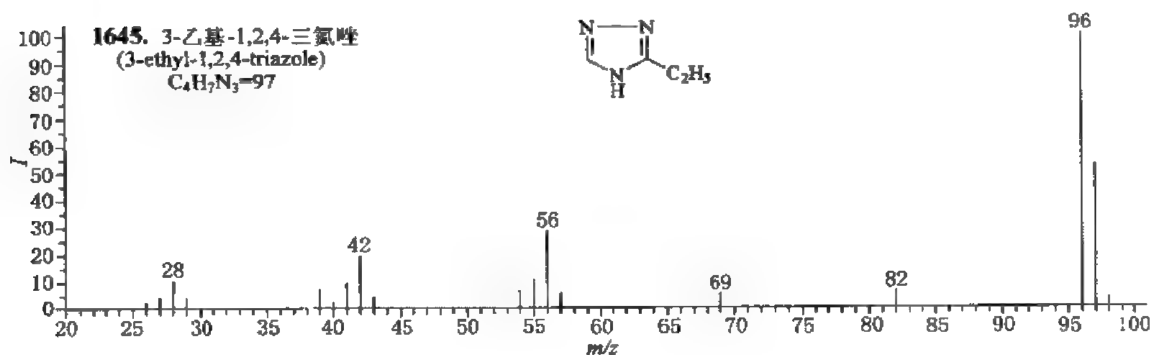

1640. 4-甲基-1,2,4-三氮唑
(4-methyl-1,2,4-triazole)
C3H5N3=83
N N
N
CH3
83
27
42
55
I
m/z

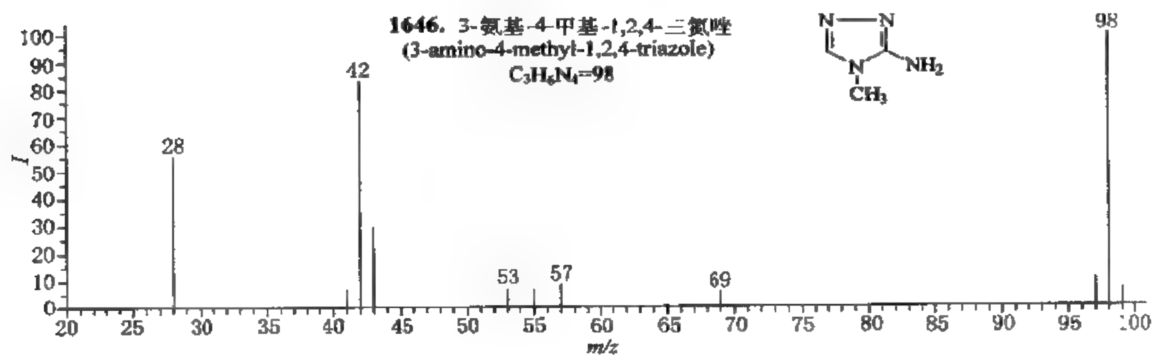

1641. 3-氨基-1,2,4-三氮唑
(3-amino-1,2,4-triazole)
C2H4N4=84
N N
N NH2
H
84
29
57
44
13
54
I
m/z

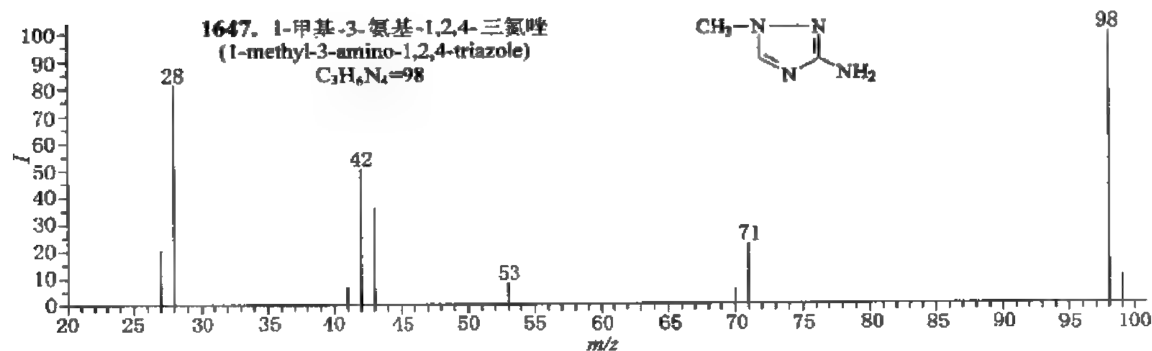

1642. 4-氨基-1,2,4-三氮唑
(4-amino-1,2,4-triazole)
C2H4N4=84
N N
N
NH2
84
28
13
18
40
43
57
69
I
m/z

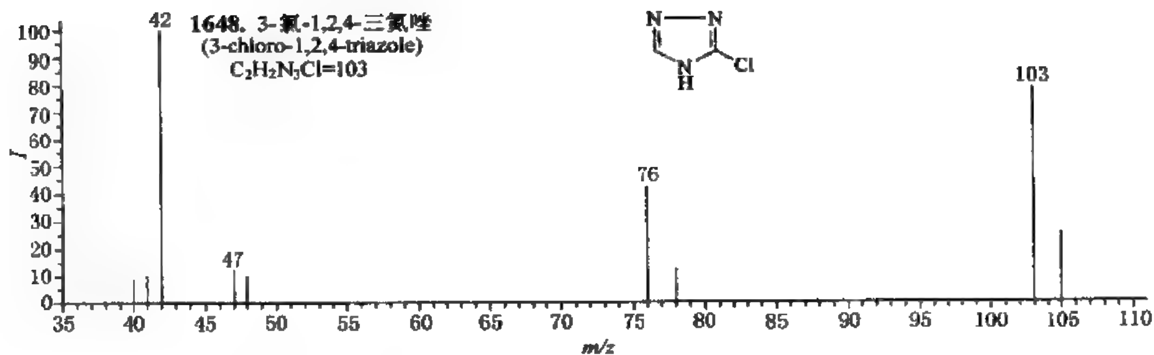

1643. 4-乙基-1,2,4-三氮唑
(4-ethyl-1,2,4-triazole)
C4H7N3=97
N N
N
C2H5
97
28
42
55
69
82
I
m/z


1644. 1-乙基-1,2,4-三氮唑
(1-ethyl-1,2,4-triazole)
C4H7N3=97
C2H5—N—N
N
97
55
28
69
42
82
I
m/z

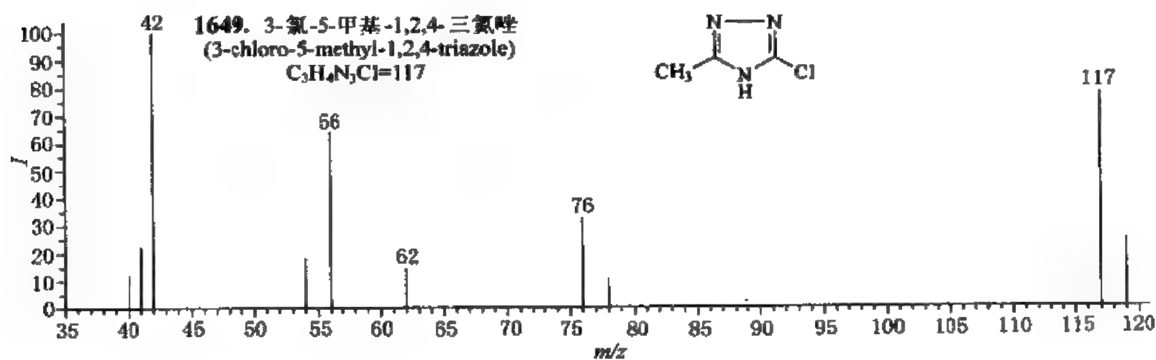

1645. 3-乙基-1,2,4-三氮唑
(3-ethyl-1,2,4-triazole)
C4H7N3=97
N—N
N
H
C2H5
96
56
42
28
69
82
I
m/z


1646. 3-氨基-4-甲基-1,2,4-三氮唑
(3-amino-4-methyl-1,2,4-triazole)
C3H6N4=98
N—N
N
NH2
CH3
98
42
28
53
57
69
I
m/z

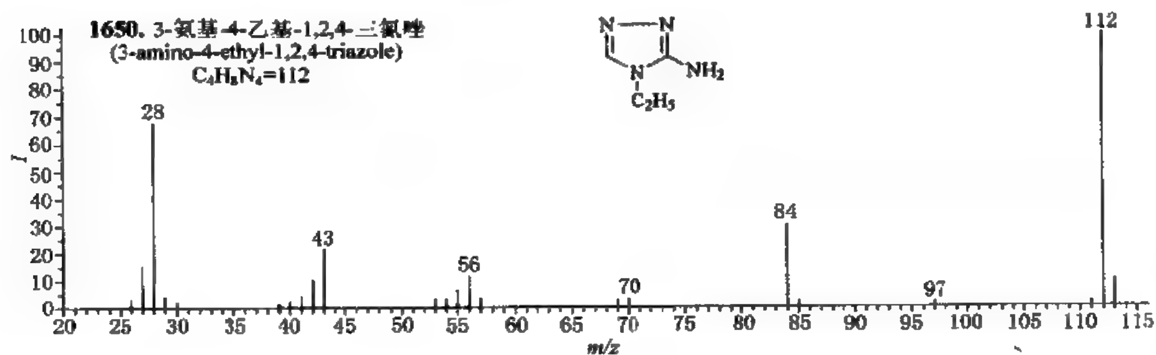

1647. 1-甲基-3-氨基-1,2,4-三氮唑
(1-methyl-3-amino-1,2,4-triazole)
C3H6N4=98
CH3—N—N
N
NH2
98
28
42
71
53
I
m/z



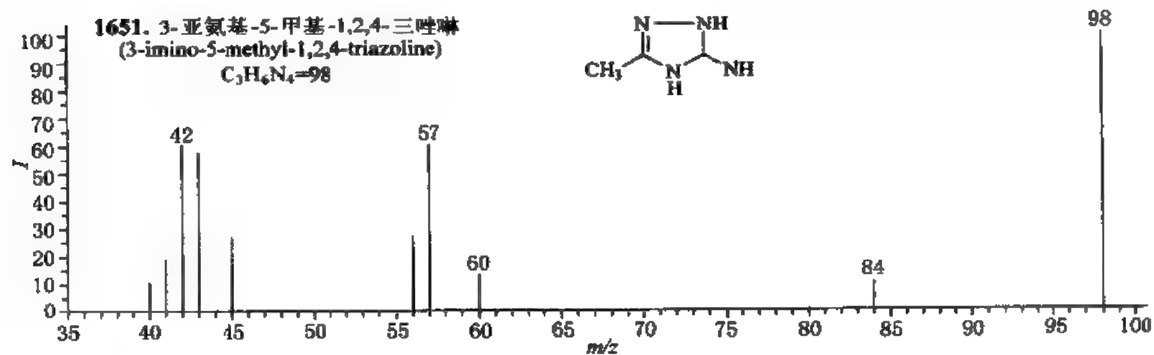
1648. 3-氯-1,2,4-三氮唑
(3-chloro-1,2,4-triazole)
$C_2H_2N_3Cl$=103
I
m/z
42
47
76
103

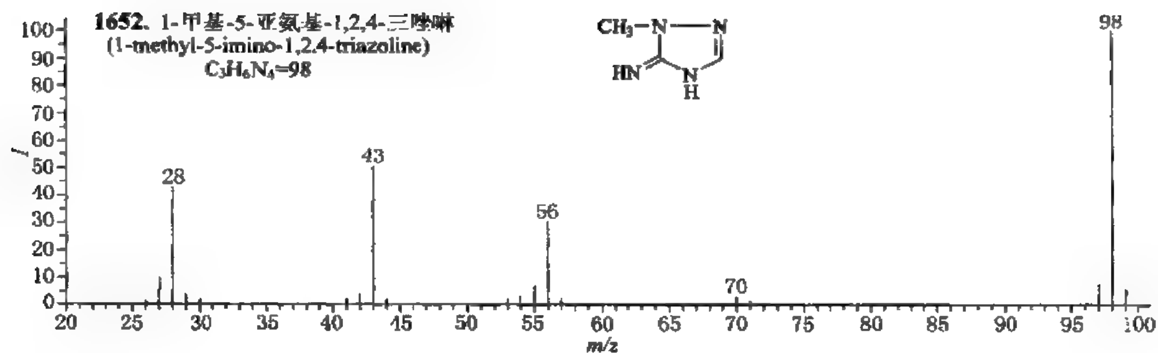
1649. 3-氯-5-甲基-1,2,4-三氮唑
(3-chloro-5-methyl-1,2,4-triazole)
$C_3H_4N_3Cl$=117
I
m/z
42
56
62
76
117

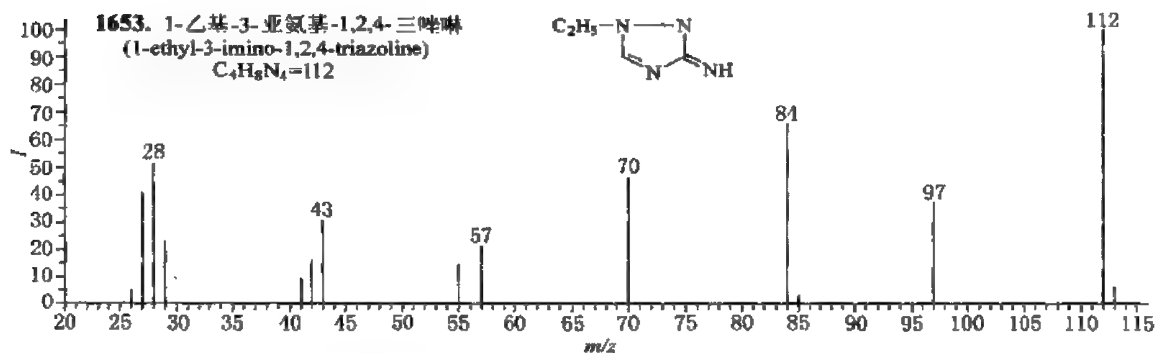



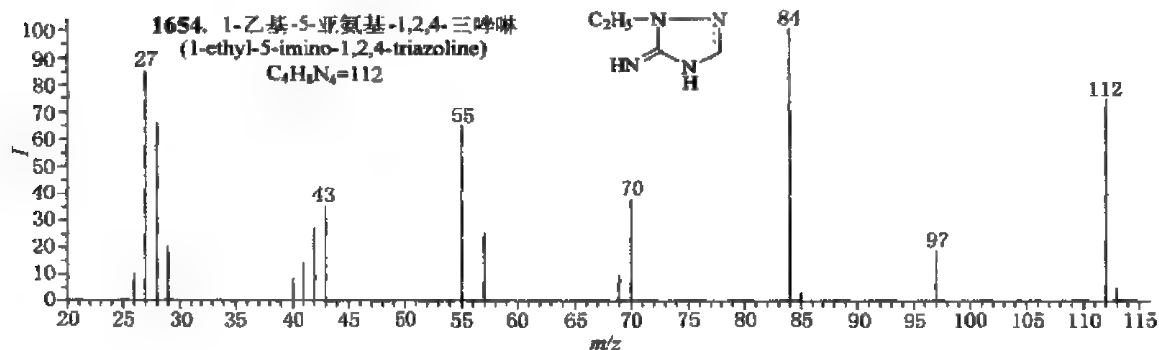
1650. 3-氨基-4-乙基-1,2,4-三氮唑
(3-amino-4-ethyl-1,2,4-triazole)
$C_4H_8N_4$=112
I
m/z
28
43
56
70
84
97
112

1651. 3-亚氨基-5-甲基-1,2,4-三唑啉
(3-imino-5-methyl-1,2,4-triazoline)
$C_3H_6N_4$=98
I
m/z
42
57
60
84
98

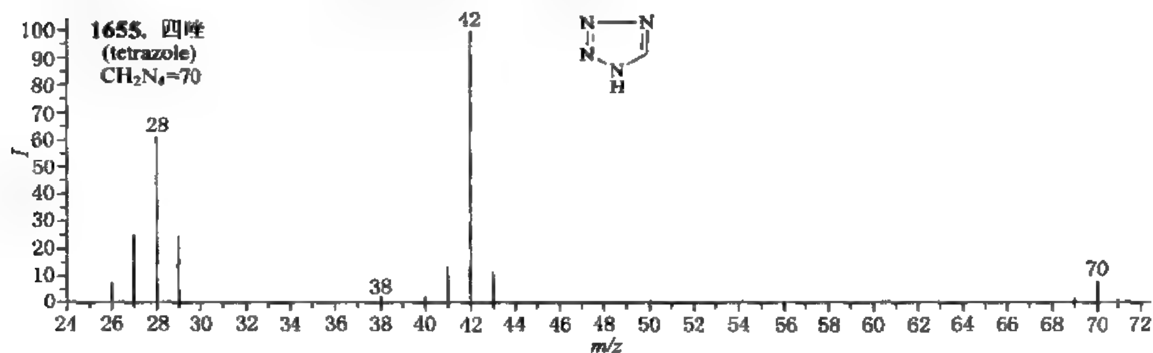


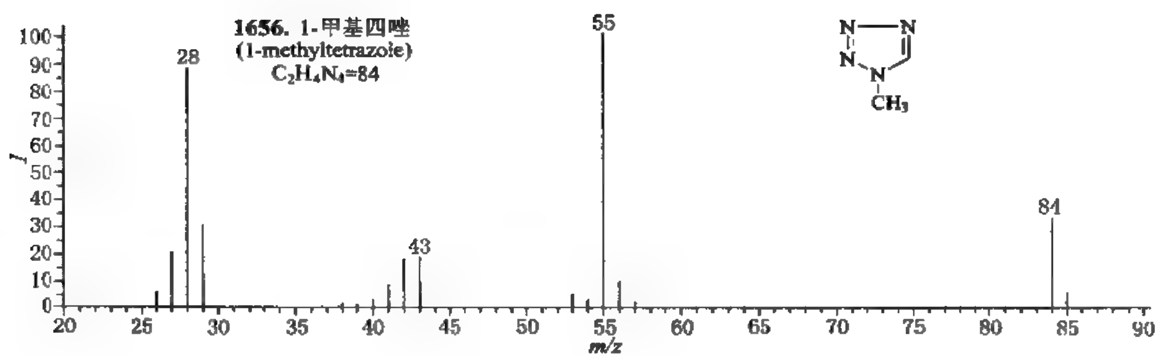



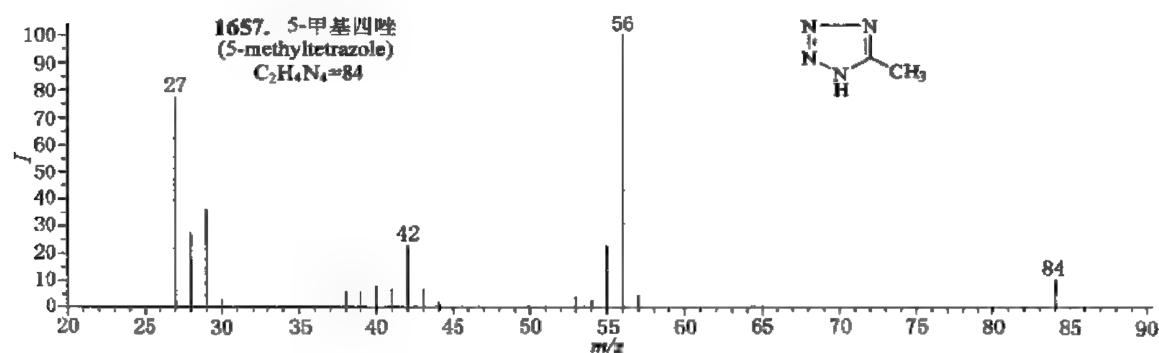



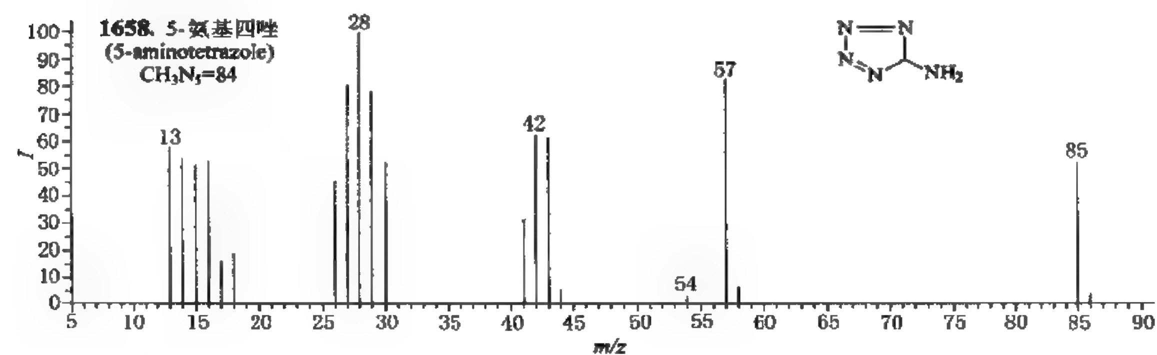

## 九、四 唑 类

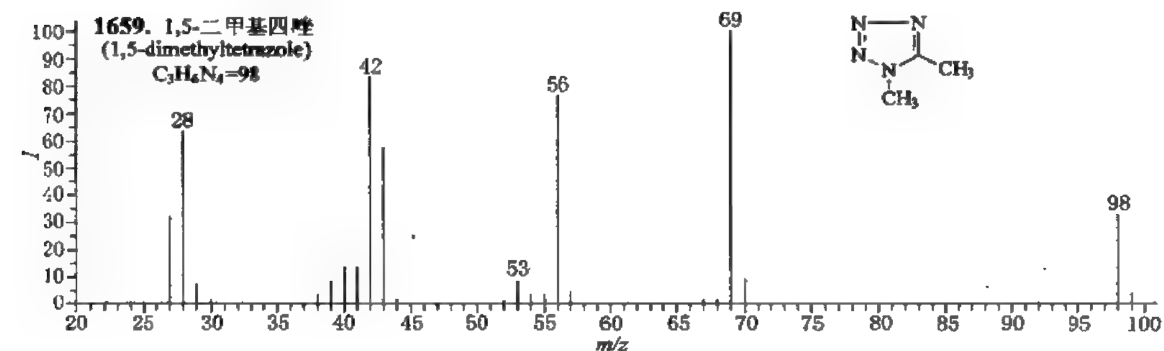
四唑类（1655～1660）的裂解是 M－$N_2$ 或 M－$N_2$H。

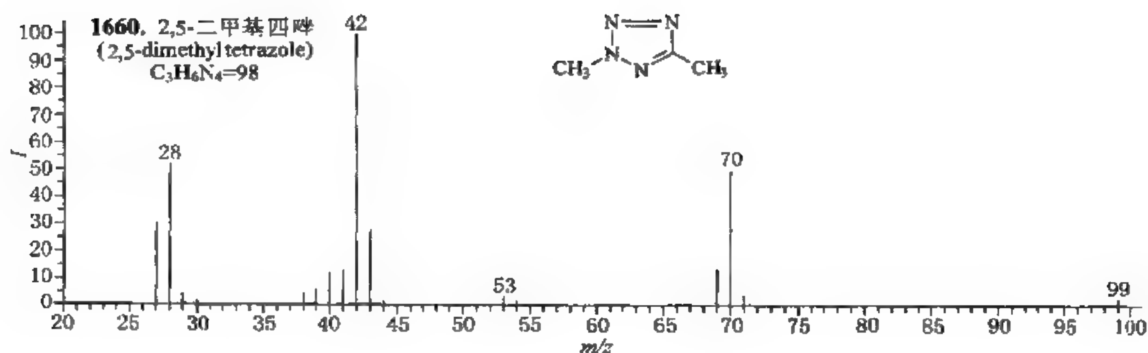



1656. 1-甲基四唑
(1-methyltetrazole)
$C_2H_4N_4$=84
55
28
43
84
m/z
I


1657. 5-甲基四唑
(5-methyltetrazole)
$C_2H_4N_4$=84
56
27
42
84
m/z
I


1658. 5-氨基四唑
(5-aminotetrazole)
$CH_3N_5$=84
28
57
42
13
85
54
m/z
I


1659. 1,5-二甲基四唑
(1,5-dimethyltetrazole)
$C_3H_6N_4$=98
69
42
56
28
98
53
m/z
I



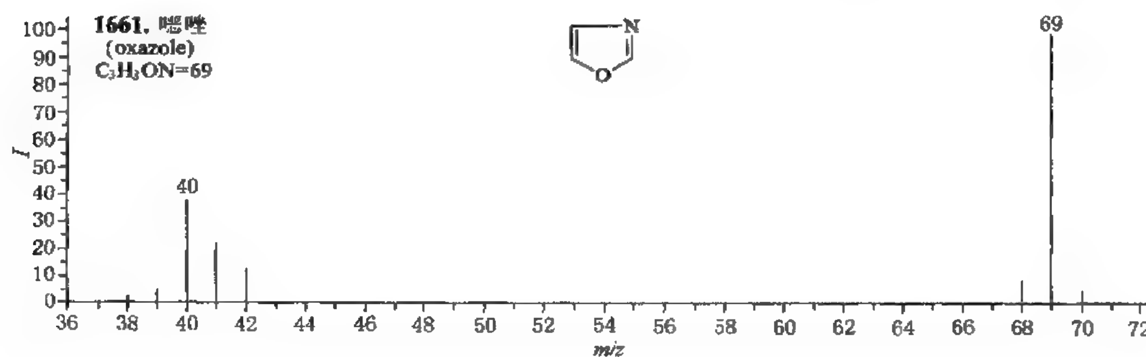

## 十、噁 唑 类

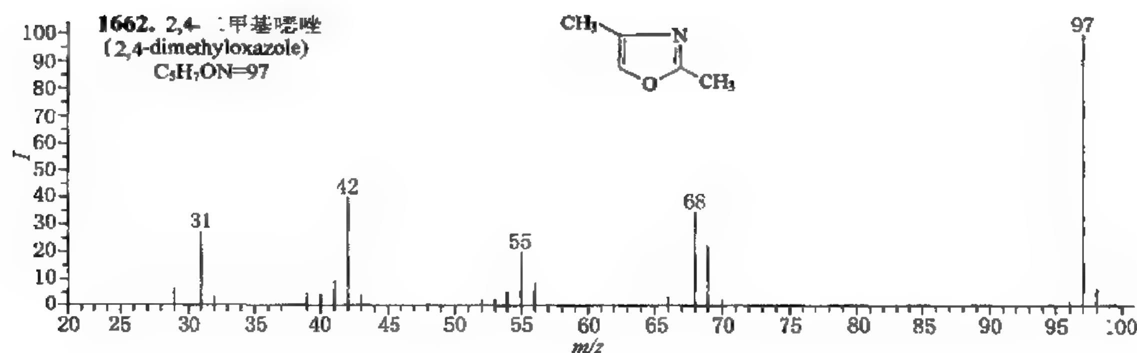
（1）噁唑（1661）本身的 3 个碎片离子是 M－CHN，M－CO 和 M－CHO。

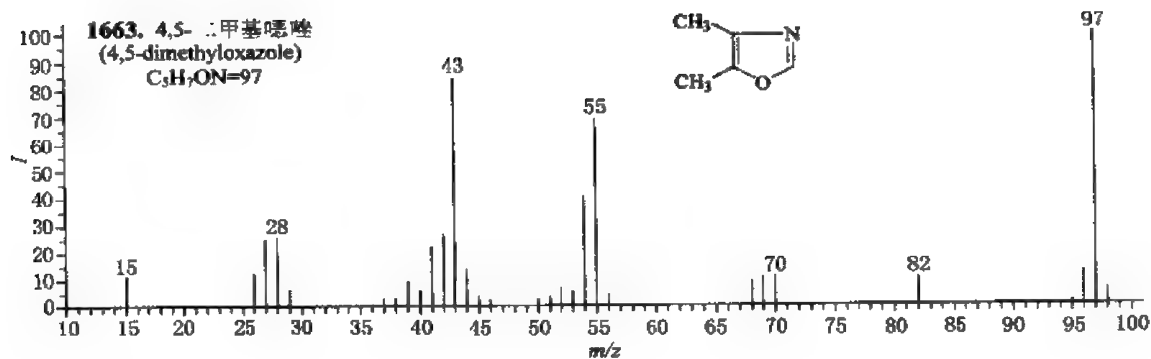
（2）甲基衍生物（1662～1664）增加了 M－$CH_3$、M－$CH_3CN$、M－$CH_3$－CHN 和 M－$CH_3$－$CH_3CN$ 离子。

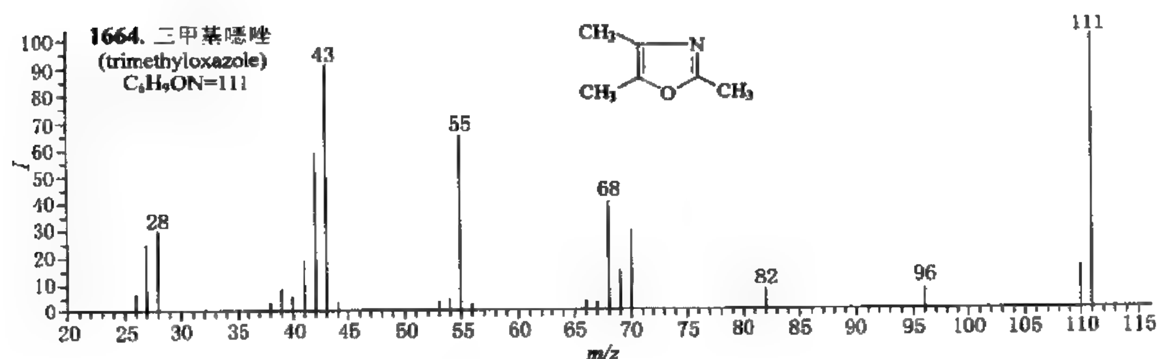
（3）甲基噁唑啉类（1665～1667）有 M－$CH_3$、M－$CH_2O$ 和 M－$CH_3CHO$ 离子，后者甲基的位置要适当。

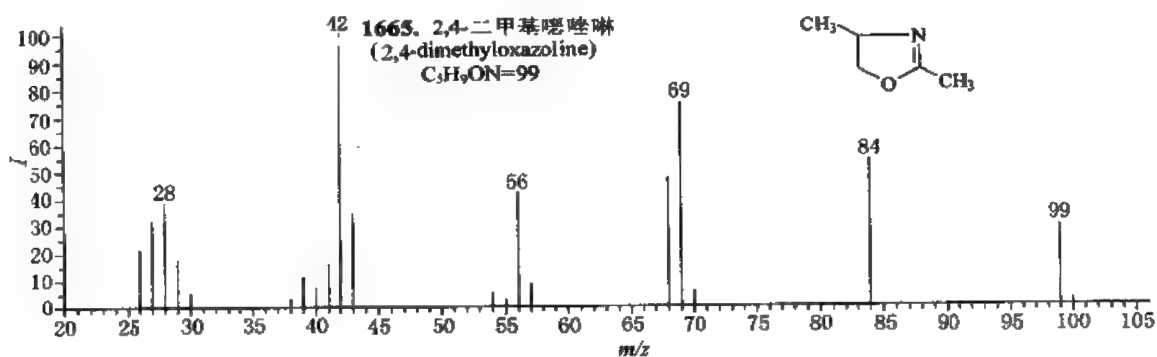
（4）噁唑烷酮（1668）有 M－$CO_2$ 和 M－COOH 离子，这也必须有适当位置的羰基。

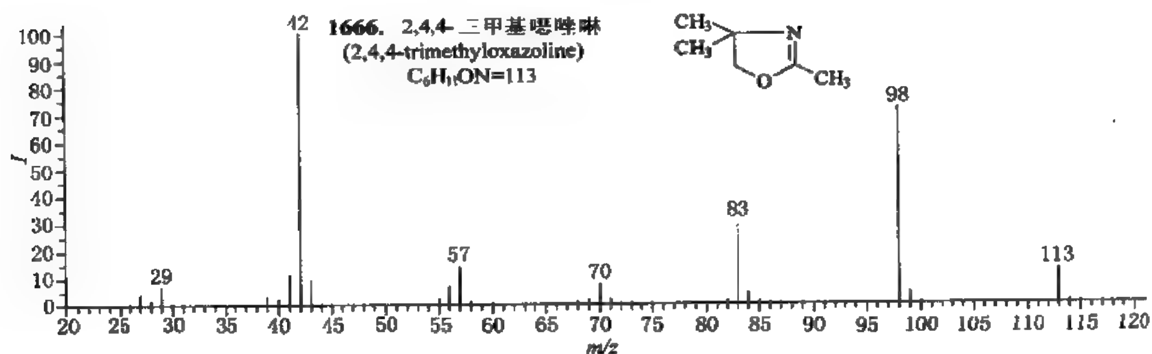


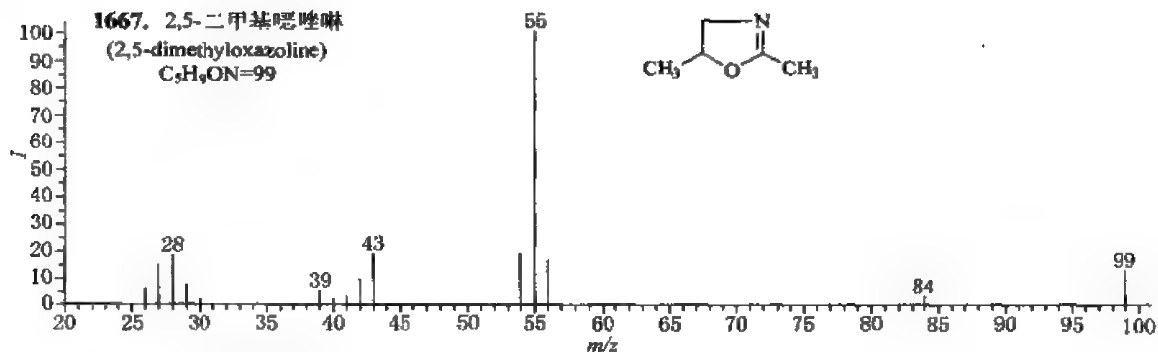



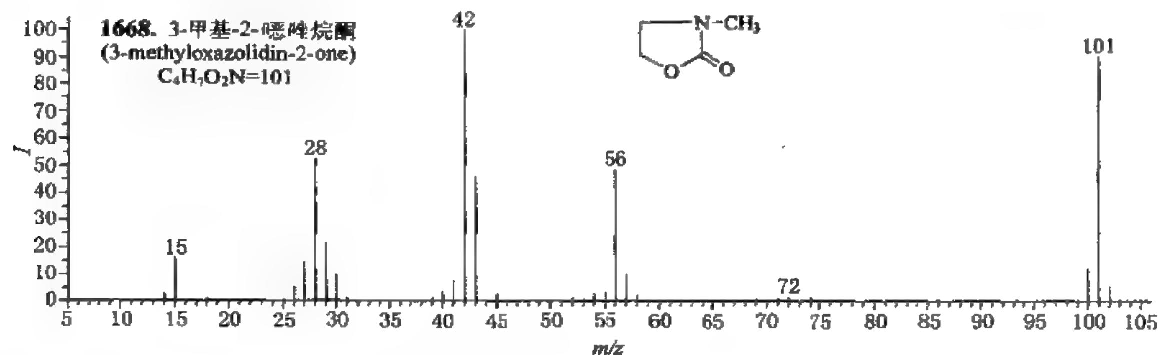

1663. 4,5-二甲基噁唑
(4,5-dimethyloxazole)
$C_5H_7ON$=97
m/z


1664. 三甲基噁唑
(trimethyloxazole)
$C_6H_9ON$=111
m/z


1665. 2,4-二甲基噁唑啉
(2,4-dimethyloxazoline)
$C_5H_9ON$=99
m/z


1666. 2,4,4-三甲基噁唑啉
(2,4,4-trimethyloxazoline)
$C_6H_{11}ON$=113
m/z



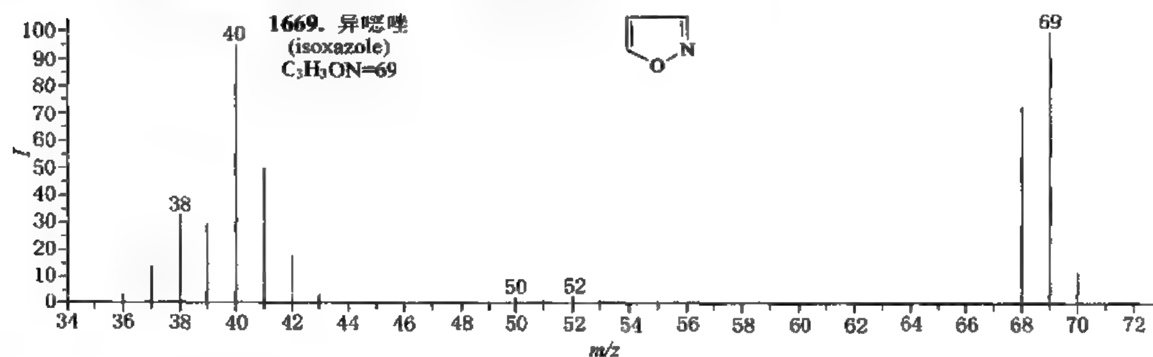



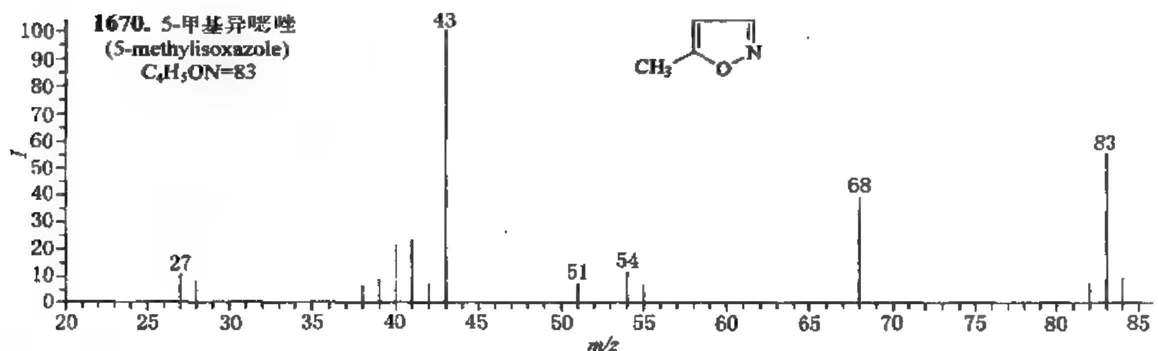

## 十一、异 噁 唑 类

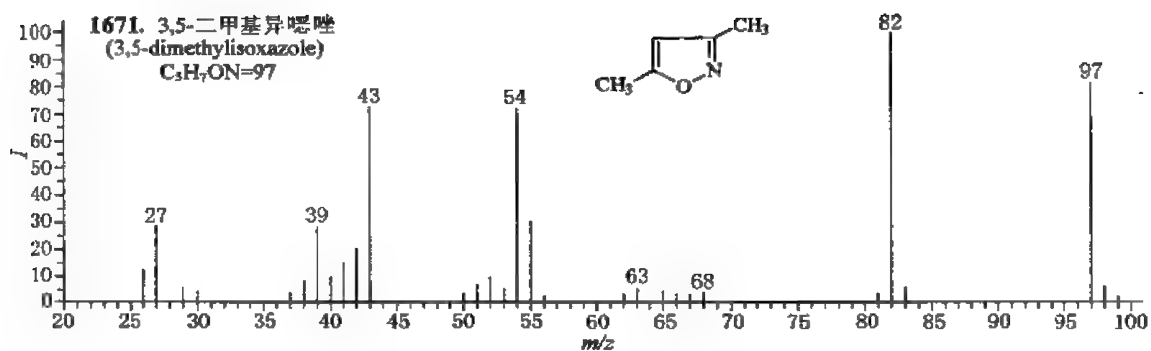
（1）异噁唑（1669）本身也有如噁唑的 3 个离子，即 M－CHN，M－CO 和 M－CHO。

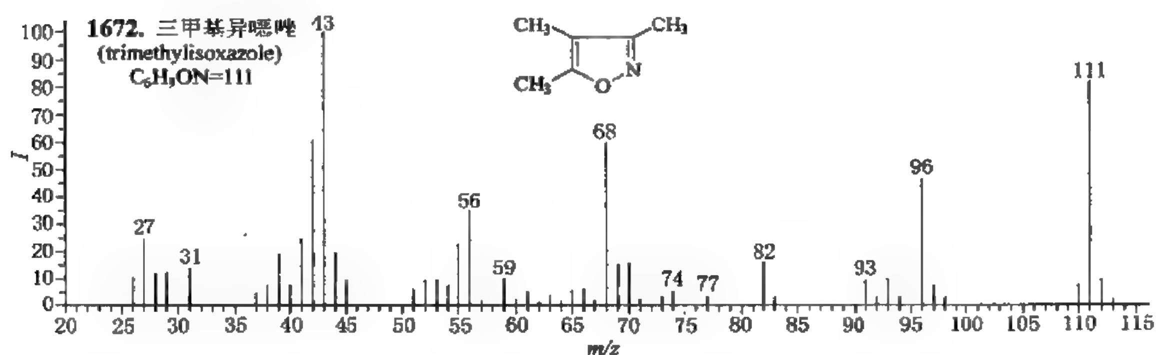
（2）5-甲基异噁唑（1670）有 $M-CH_3$ 和 $M—CH{\equiv}CCH_3$ 离子。

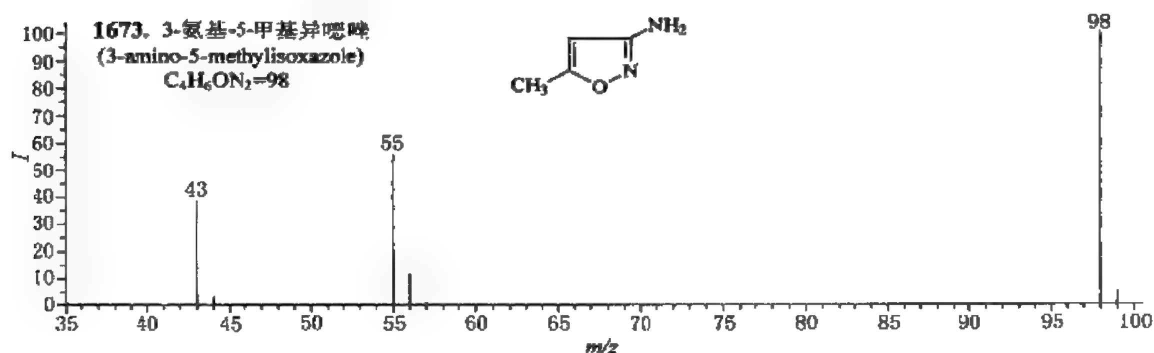
（3）其他异噁唑（1671～1674）大多数有 $M-CH_2CO$ 和 $M-CH_3CO$ 离子。

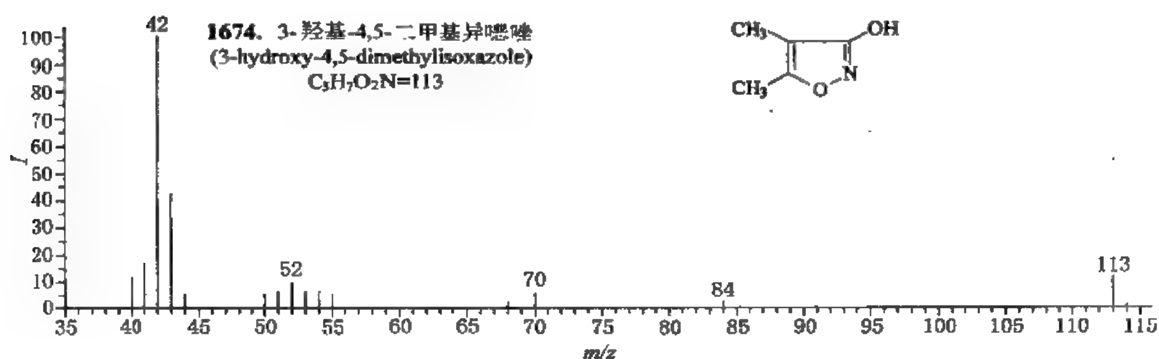



1671. 3,5-二甲基异噁唑
(3,5-dimethylisoxazole)
$C_5H_7ON=97$
m/z
I

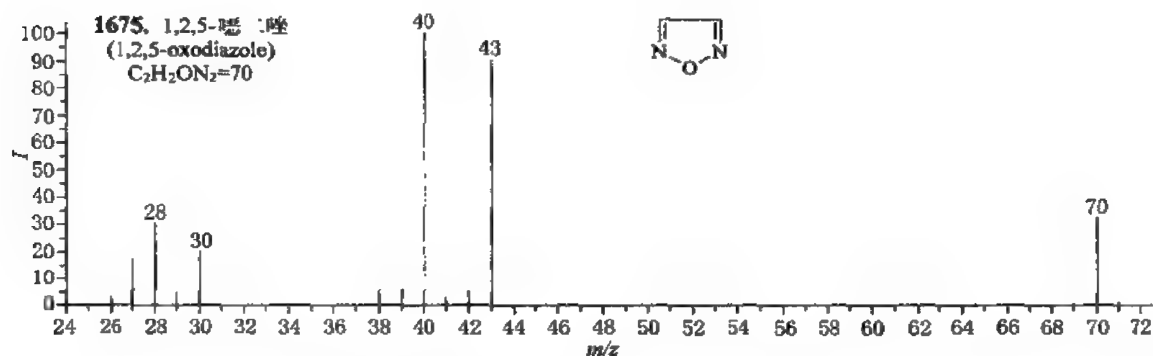

1672. 三甲基异噁唑
(trimethylisoxazole)
$C_6H_9ON=111$
m/z
I

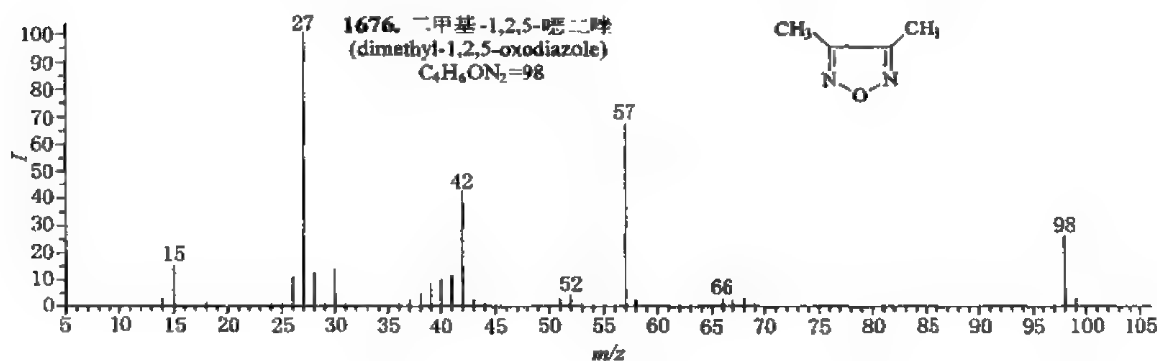

1673. 3-氨基-5-甲基异噁唑
(3-amino-5-methylisoxazole)
$C_4H_6ON_2=98$
m/z
I


1674. 3-羟基-4,5-二甲基异噁唑
(3-hydroxy-4,5-dimethylisoxazole)
$C_5H_7O_2N=113$
m/z
I

## 十二、噁二唑类

噁二唑类（1675，1676）的主要裂解是 M－CHN 或 M－$CH_3CN$。



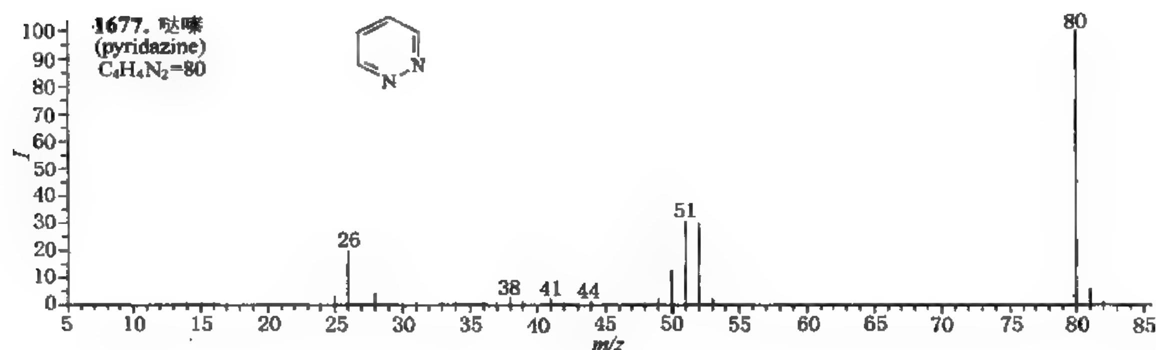

## 十三、哒嗪类

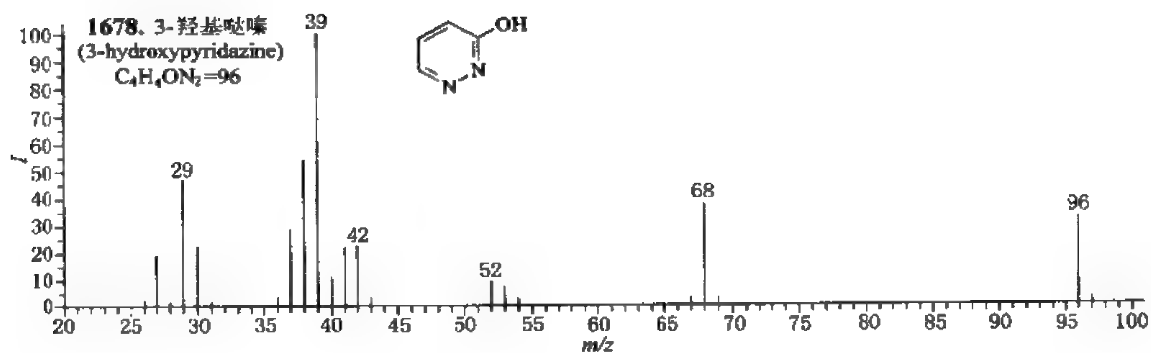
（1）哒嗪（1677）本身的主要裂解是失去氮分子。

（2）羟基取代者（1678，1679，1681，1682）能失 CO 和 CHO。

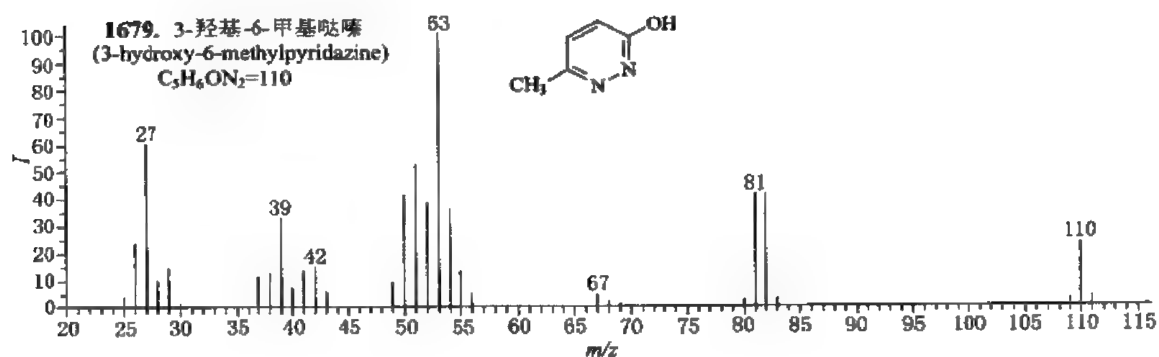
（3）甲氧基取代者（1680）能失 $CH_2O$。

（4）氯代物（1683）能失氯原子。

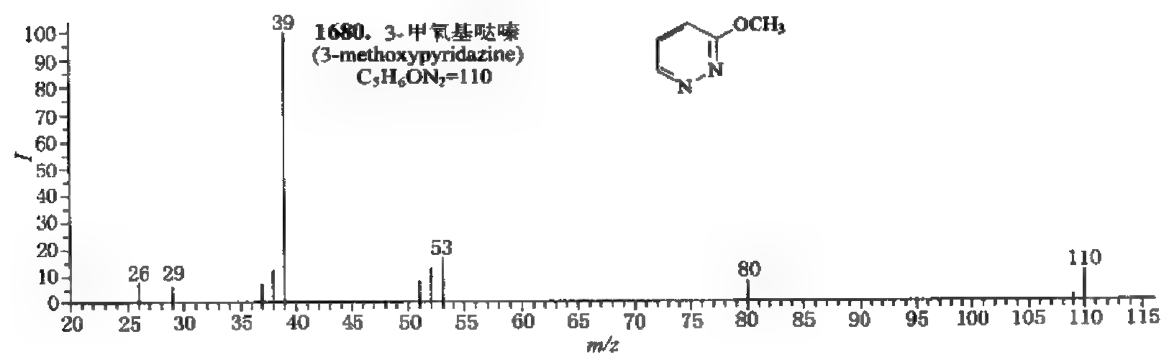




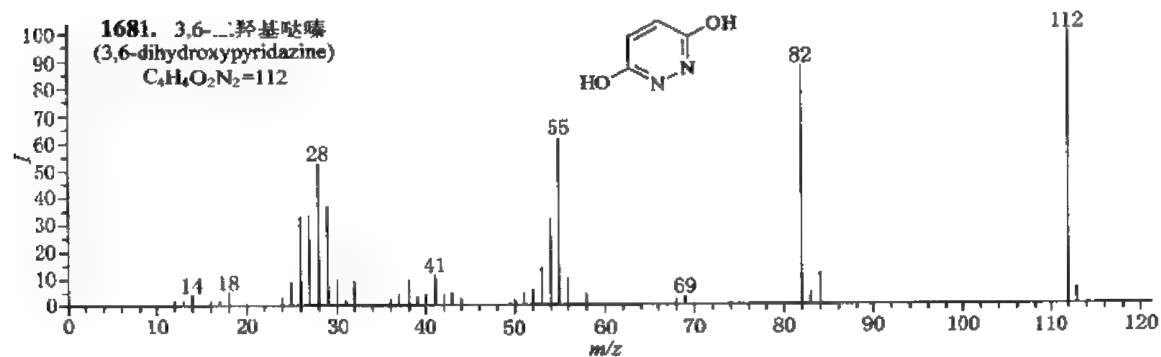
1678. 3-羟基哒嗪
(3-hydroxypyridazine)
C4H4ON2=96
OH
N
N
I
m/z
39
29
42
52
68
96

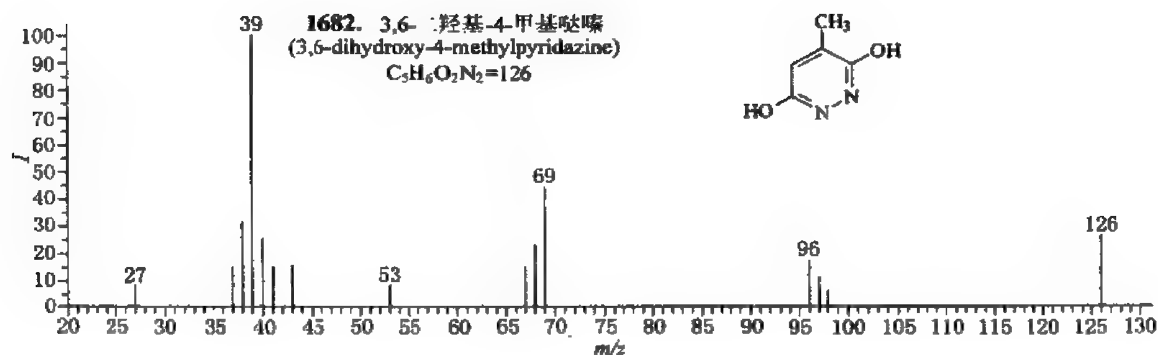
1679. 3-羟基-6-甲基哒嗪
(3-hydroxy-6-methylpyridazine)
C5H6ON2=110
OH
CH3
N
N
I
m/z
53
27
39
42
67
81
110

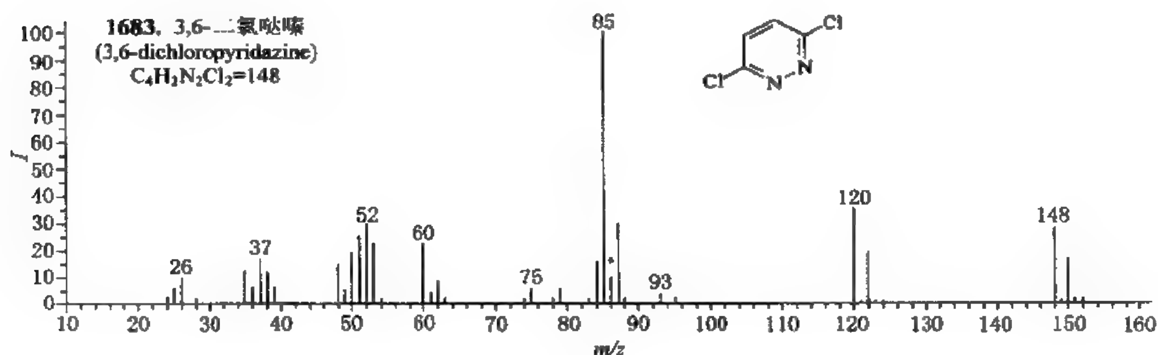
1680. 3-甲氧基哒嗪
(3-methoxypyridazine)
C5H6ON2=110
OCH3
N
N
I
m/z
39
26
29
53
80
110

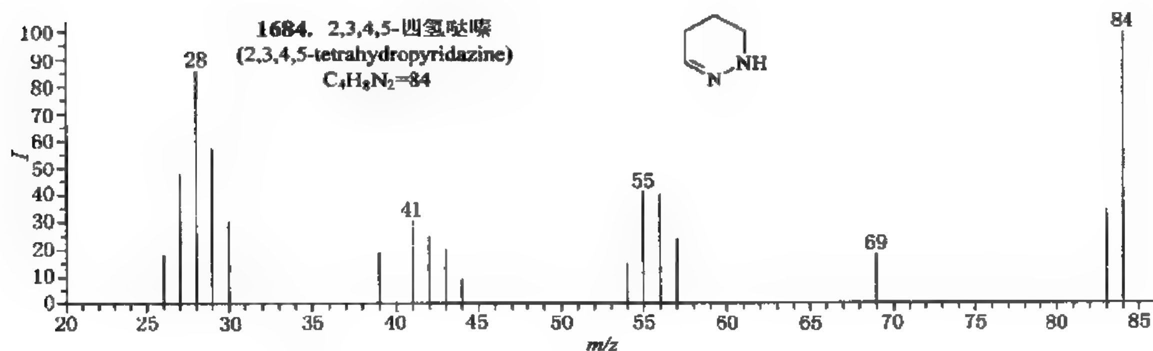
1681. 3,6-二羟基哒嗪
(3,6-dihydroxypyridazine)
C4H4O2N2=112
OH
HO
N
N
I
m/z
112
82
55
28
14
18
41
69



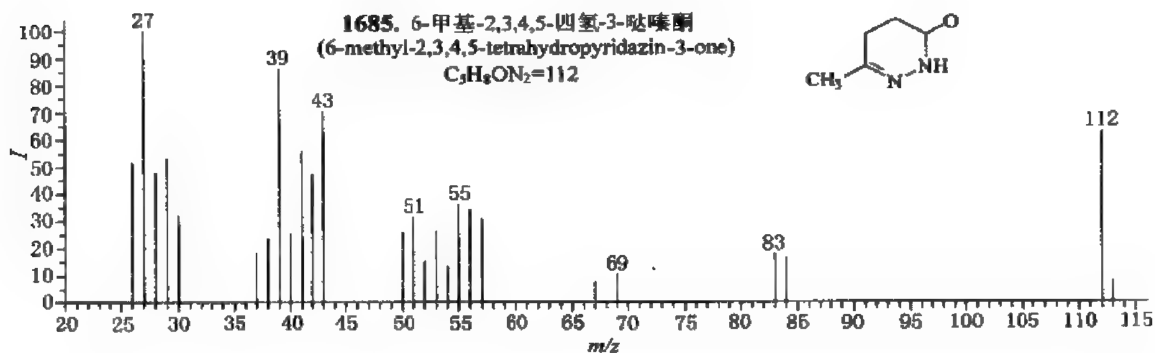
1682. 3,6-二羟基-4-甲基哒嗪
(3,6-dihydroxy-4-methylpyridazine)
$C_5H_6O_2N_2$=126

1683. 3,6-二氯哒嗪
(3,6-dichloropyridazine)
$C_4H_2N_2Cl_2$=148

1684. 2,3,4,5-四氢哒嗪
(2,3,4,5-tetrahydropyridazine)
$C_4H_8N_2$=84

1685. 6-甲基-2,3,4,5-四氢-3-哒嗪酮
(6-methyl-2,3,4,5-tetrahydropyridazin-3-one)
$C_5H_8ON_2$=112

## 十四、嘧 啶 类

(1) 嘧啶 (1686) 和甲基嘧啶类 (1687～1692) 的主要裂解是 M－CHN。

(2) 氨基嘧啶类 (1693～1696) 的主要裂解是 $M-CNH_2$，二氨基嘧啶类有 M－CNH－CNH 的裂解途径。

(3) 羟基嘧啶 (1697) 的主要裂解有 M－OH－CHN，M－CHN 和 M－CO。

(4) 羟基和甲基二取代的嘧啶类化合物 (1698～1700) 的主要裂解是 M－CO－CHN。

(5) 甲氧基嘧啶 (1701) 的裂解途径是 $M-CH_2O-CHN$。

(6) 羟基和氨基二取代的嘧啶类化合物 (1702，1703) 除有 M－CO 离子外，又增加了 $M-NH_2CN$离子。

(7) 二羟基取代的嘧啶化合物 (1704) 主要裂解有 M－HOCN。

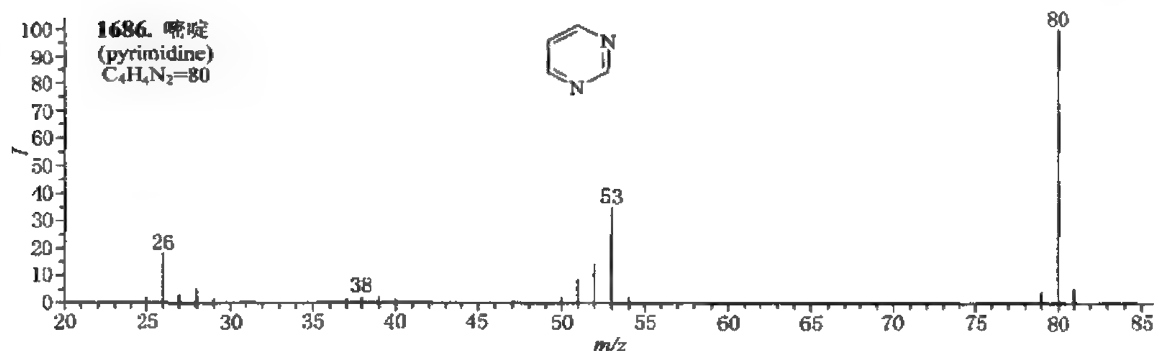
(8) 二甲基和氨基取代的嘧啶类化合物 (1705，1706) 裂解为 M－CNH，甲基和二氨基取代者 (1707) 为 M－CNH－CNH。

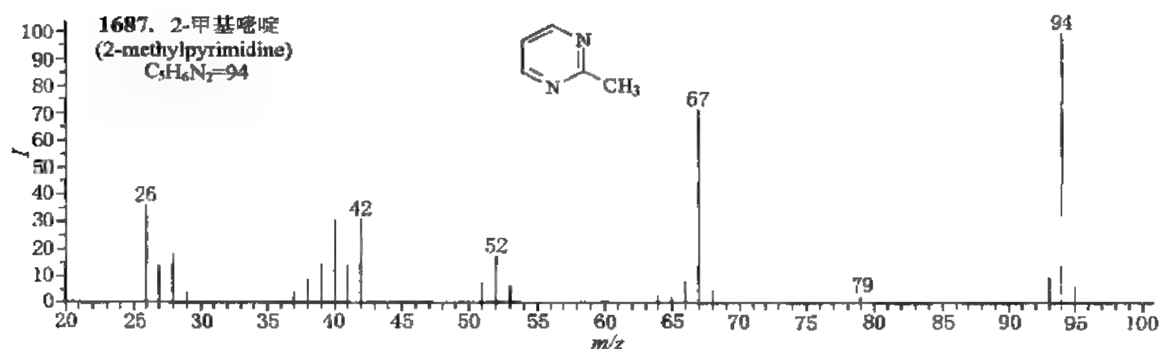
(9) *N*,*N*-二甲氨基嘧啶 (1719) 主要有 $M-CH_3$ 和 $M-C_2H_5$ 离子。

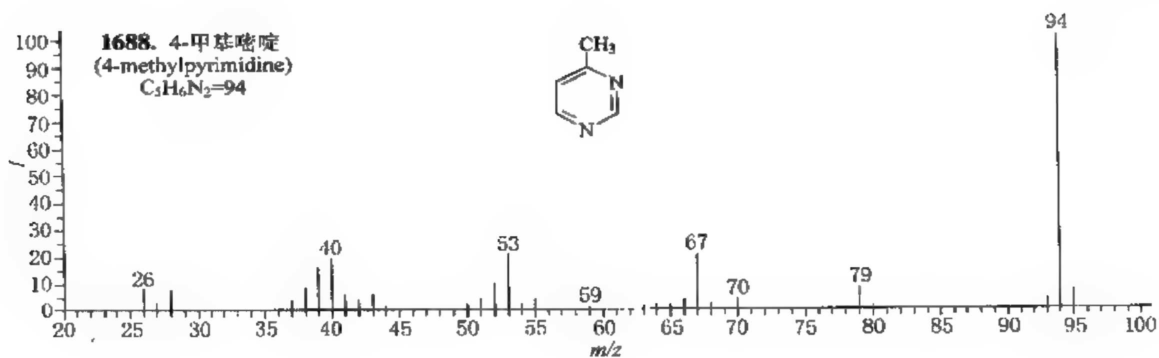
(10) 甲酰基嘧啶 (1720) 主要是失去一氧化碳。

(11) 氯和溴取代的嘧啶类化合物 (1721～1725) 主要裂解是失去氯和溴原子，也伴有再失 CHN 的离子。

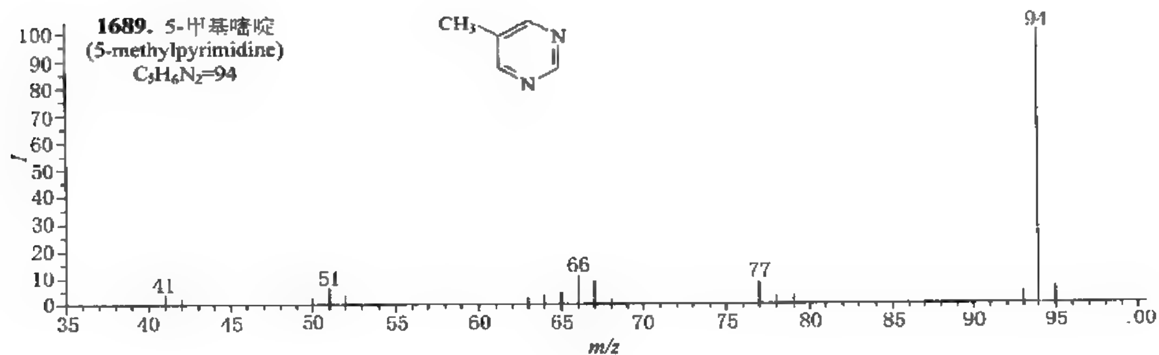
(12) 二氢嘧啶酮类化合物 (1727～1730) 和嘧啶三酮 (1731) 都能失去一氧化碳。



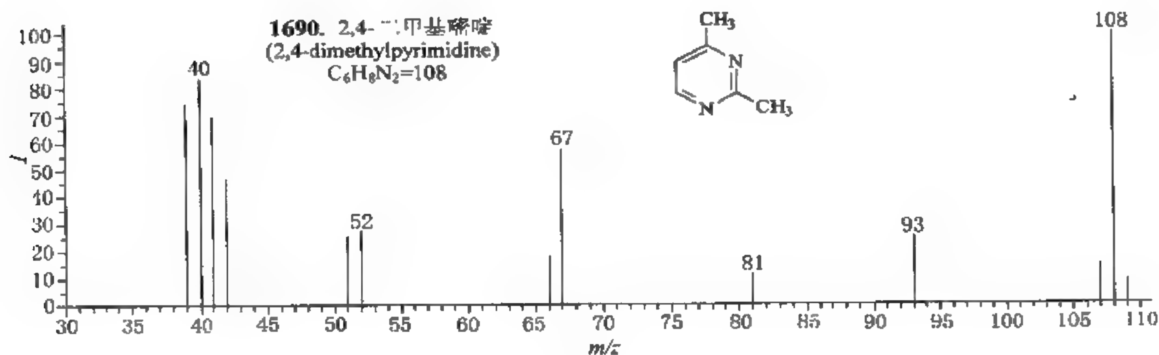





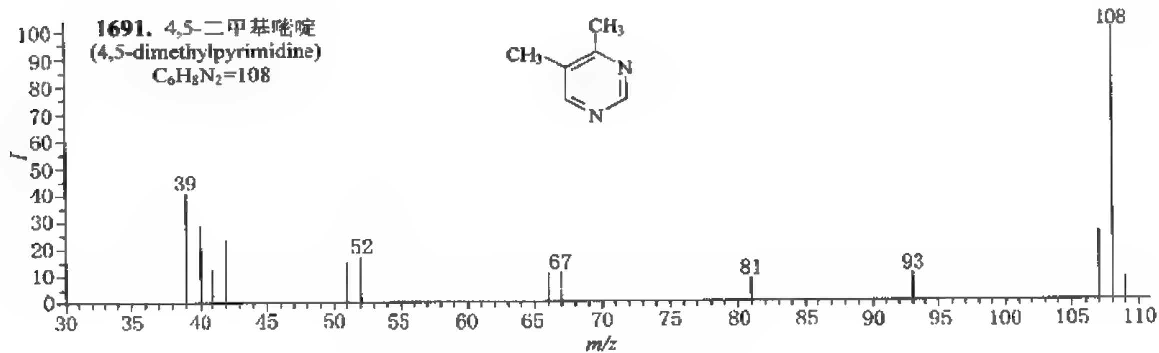
1688. 4-甲基嘧啶
(4-methylpyrimidine)
$C_5H_6N_2$=94
CH₃
N
N
94
26
40
53
59
67
70
79
I
m/z

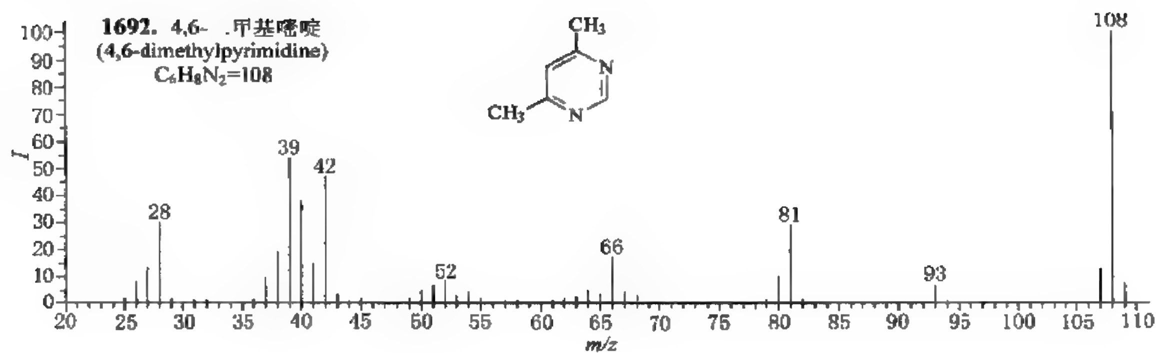
1689. 5-甲基嘧啶
(5-methylpyrimidine)
$C_5H_6N_2$=94
CH₃
N
N
94
41
51
66
77
I
m/z

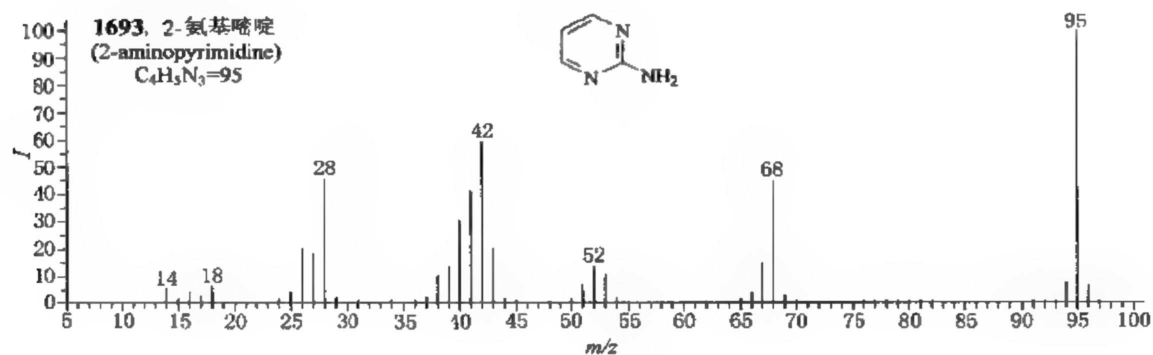



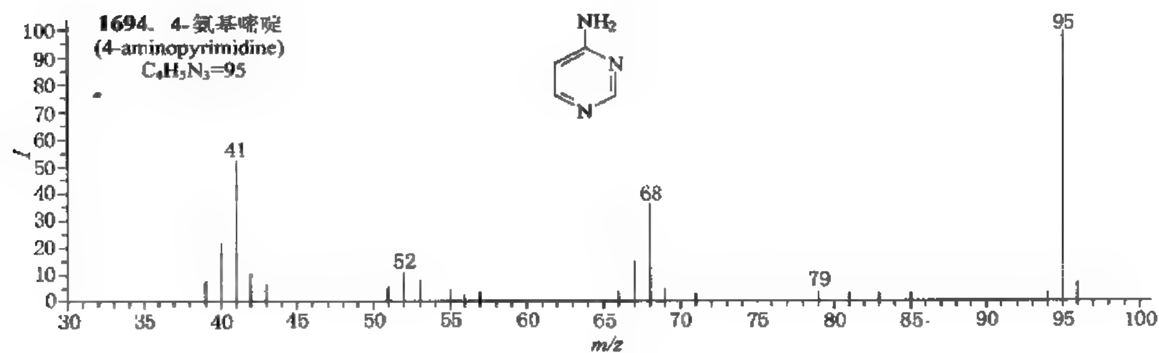
1690. 2,4-二甲基嘧啶
(2,4-dimethylpyrimidine)
$C_6H_8N_2$=108
CH₃
N
N
CH₃
108
40
52
67
81
93
I
m/z

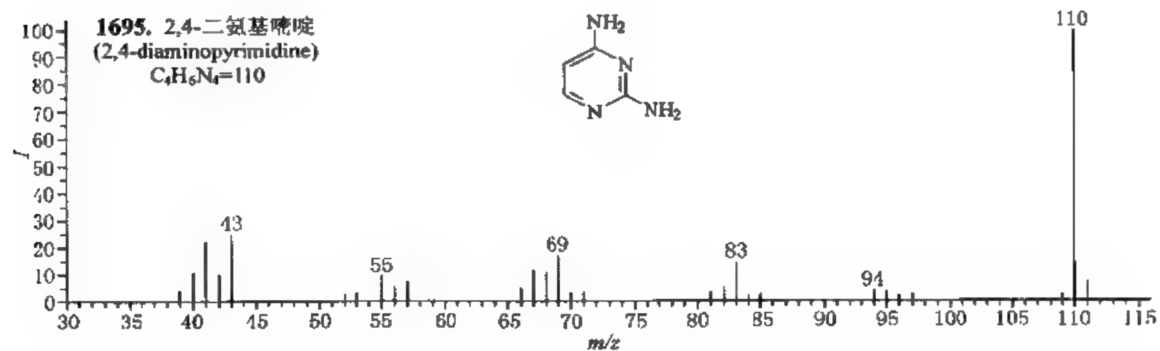



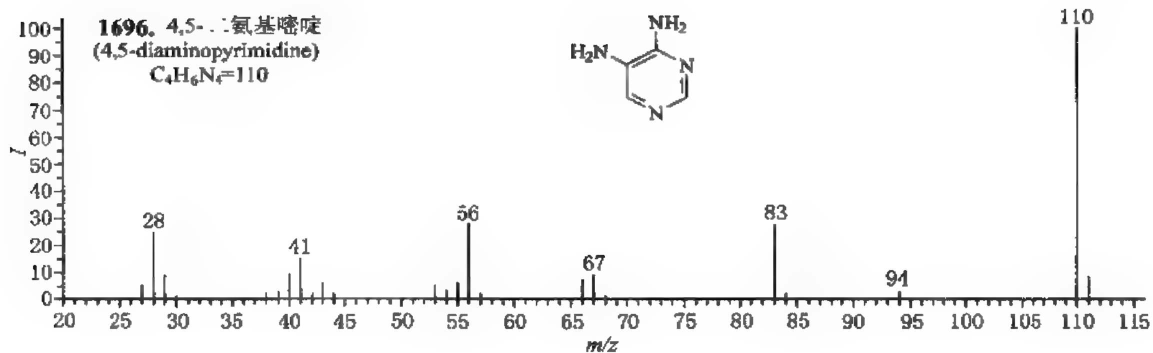
1691. 4,5-二甲基嘧啶
(4,5-dimethylpyrimidine)
$C_6H_8N_2$=108
CH₃
CH₃
N
N
108
39
52
67
81
93
I
m/z

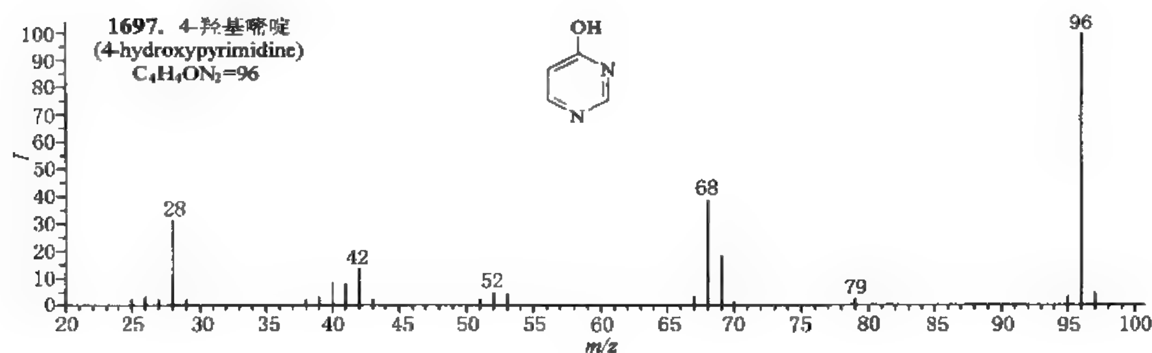

1692. 4,6-二甲基嘧啶
(4,6-dimethylpyrimidine)
C6H8N2=108
CH3
N
CH3
N
I
m/z
108
39
42
28
81
66
52
93

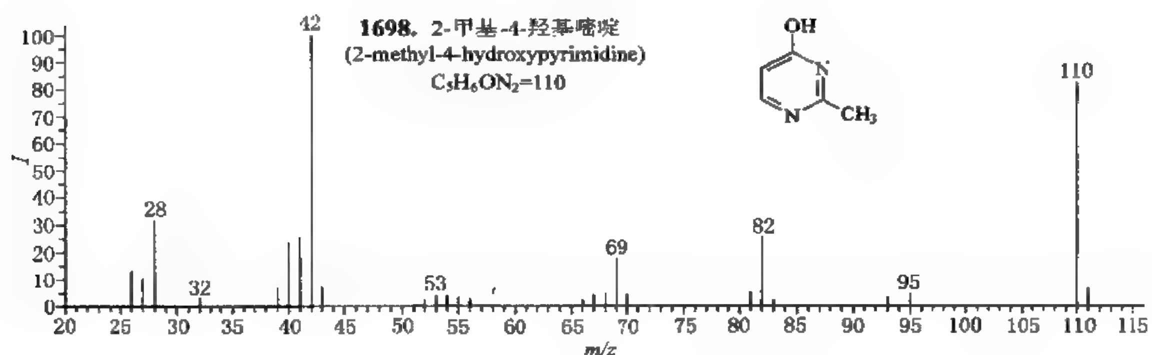

1693. 2-氨基嘧啶
(2-aminopyrimidine)
C4H5N3=95
N
N
NH2
I
m/z
95
42
28
68
52
14
18

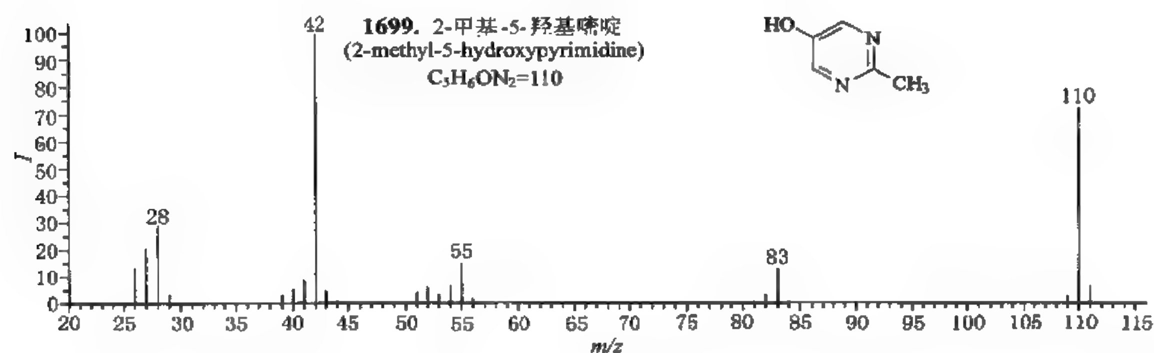

1694. 4-氨基嘧啶
(4-aminopyrimidine)
C4H5N3=95
NH2
N
N
I
m/z
95
41
68
52
79

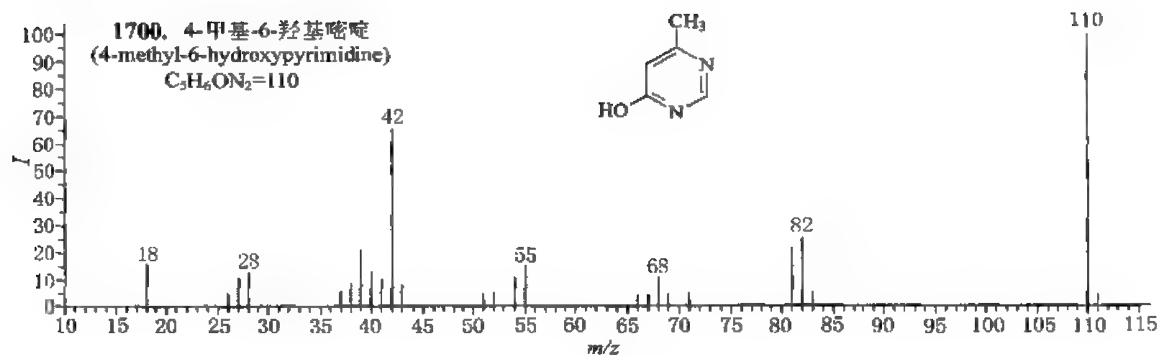

1695. 2,4-二氨基嘧啶
(2,4-diaminopyrimidine)
C4H6N4=110
NH2
N
N
NH2
I
m/z
110
43
69
83
55
94

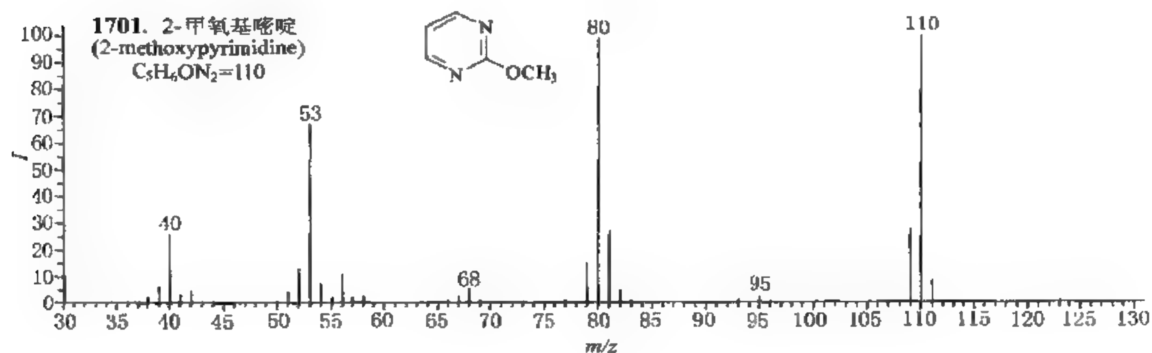

1696. 4,5-二氨基嘧啶
(4,5-diaminopyrimidine)
$C_4H_6N_4$=110
$NH_2$
$H_2N$
N
N
110
28
41
56
67
83
94
I
m/z
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100
20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 105 110 115

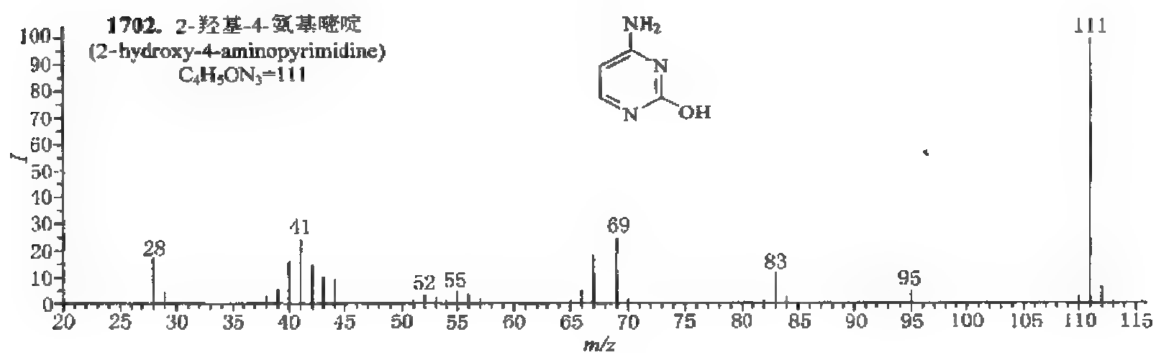

1697. 4-羟基嘧啶
(4-hydroxypyrimidine)
$C_4H_4ON_2$=96
OH
N
N
96
28
42
52
68
79
I
m/z
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100
20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100

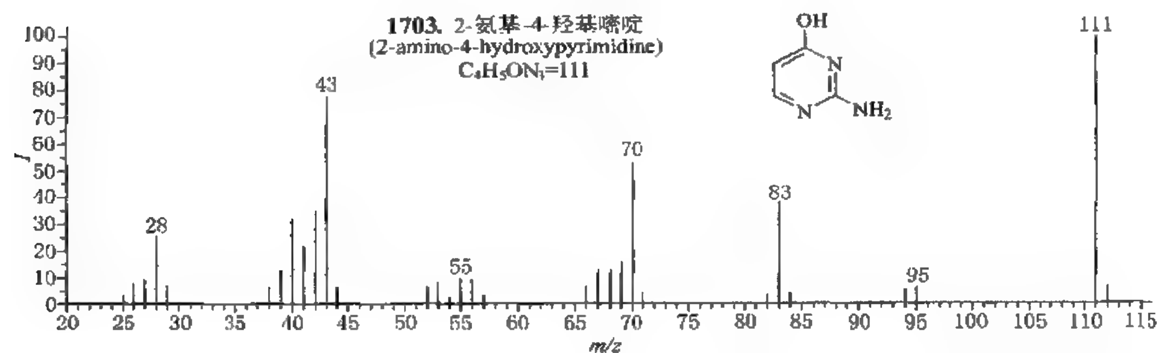

1698. 2-甲基-4-羟基嘧啶
(2-methyl-4-hydroxypyrimidine)
$C_5H_6ON_2$=110
OH
N
N
$CH_3$
42
110
28
32
53
69
82
95
I
m/z
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100
20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 105 110 115

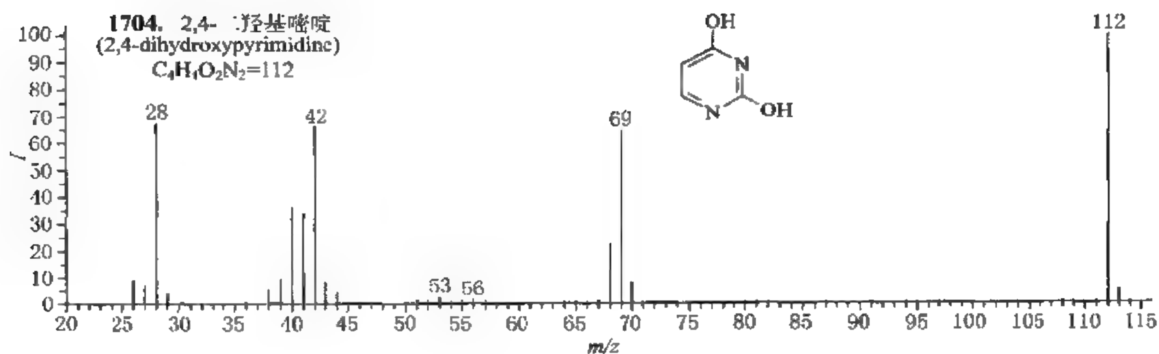

1699. 2-甲基-5-羟基嘧啶
(2-methyl-5-hydroxypyrimidine)
$C_5H_6ON_2$=110
HO
N
N
$CH_3$
42
110
28
55
83
I
m/z
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100
20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 105 110 115

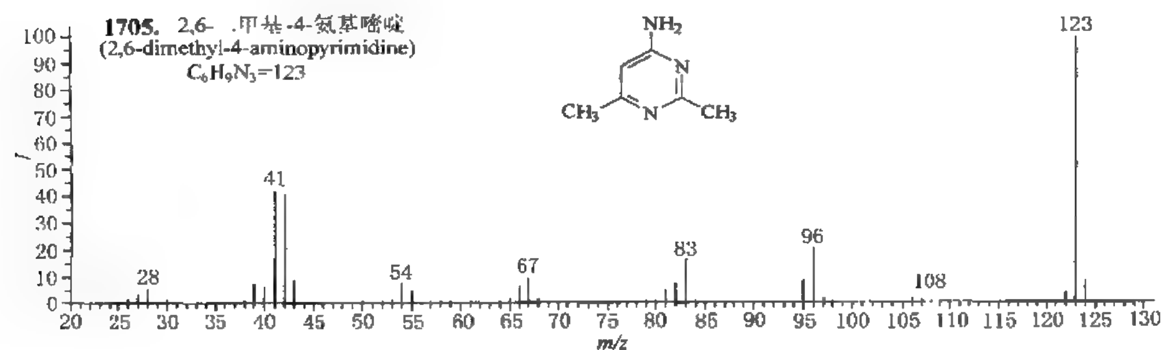

1700. 4-甲基-6-羟基嘧啶
(4-methyl-6-hydroxypyrimidine)
$C_5H_6ON_2$=110
CH3
N
HO
N
I
m/z
110
42
82
55
68
18
28

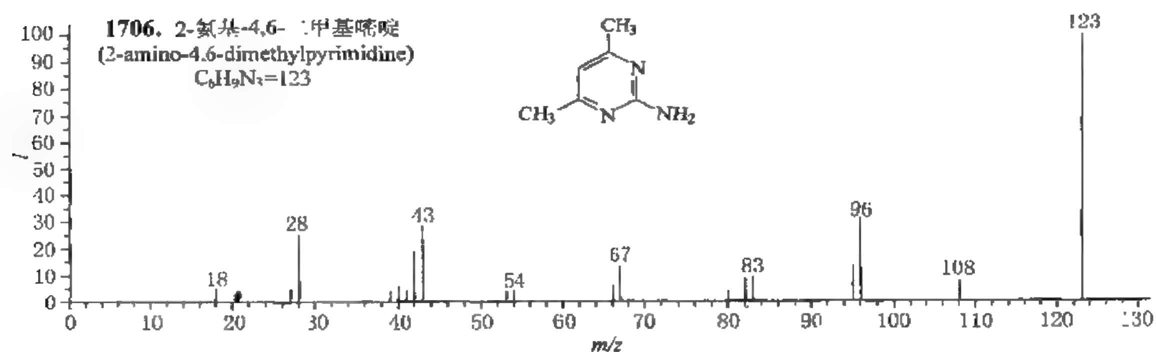

1701. 2-甲氧基嘧啶
(2-methoxypyrimidine)
$C_5H_6ON_2$=110
N
N
OCH3
I
m/z
80
110
53
40
68
95

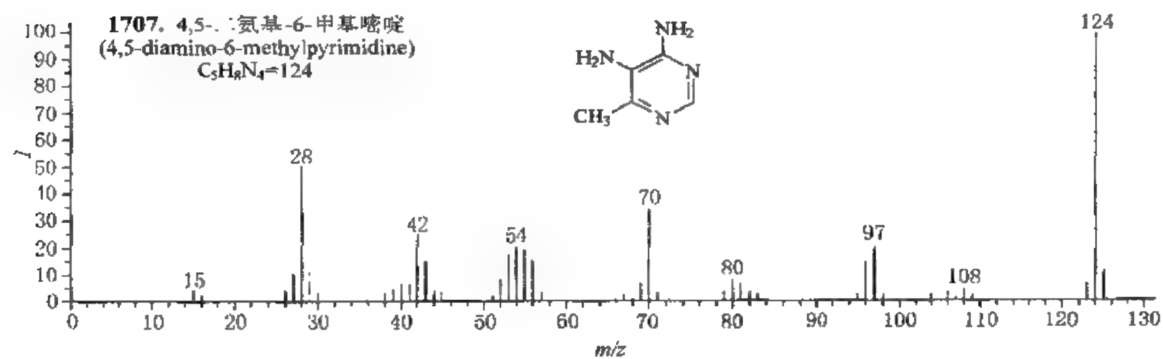

1702. 2-羟基-4-氨基嘧啶
(2-hydroxy-4-aminopyrimidine)
$C_4H_5ON_3$=111
NH2
N
N
OH
I
m/z
111
41
69
28
83
52
55
95

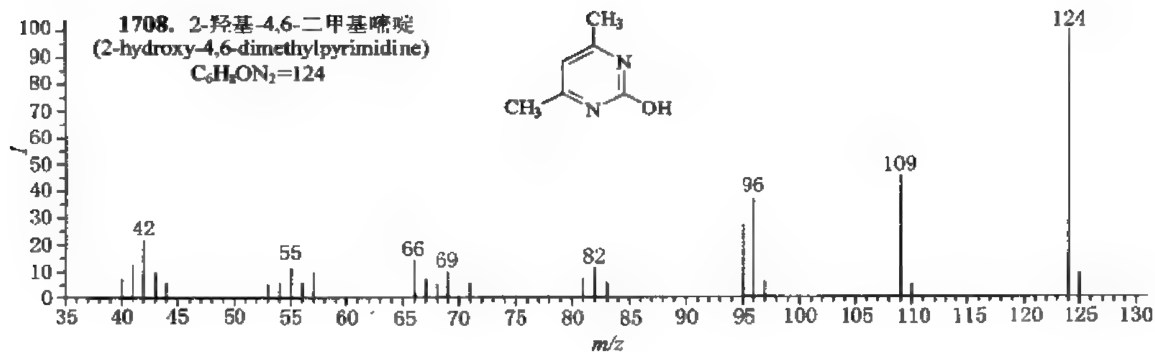

1703. 2-氨基-4-羟基嘧啶
(2-amino-4-hydroxypyrimidine)
$C_4H_5ON_3$=111
OH
N
N
NH2
I
m/z
111
43
70
83
28
55
95


1704. 2,4-二羟基嘧啶
(2,4-dihydroxypyrimidine)
$C_4H_4O_2N_2$=112
OH
N
N
OH
28
42
69
53 56
112
I
m/z

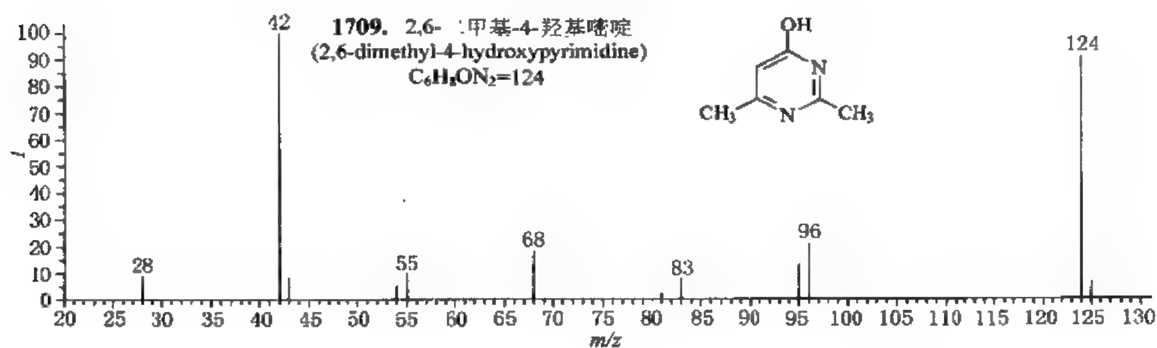

1705. 2,6-二甲基-4-氨基嘧啶
(2,6-dimethyl-4-aminopyrimidine)
$C_6H_9N_3$=123
$NH_2$
N
$CH_3$
N
$CH_3$
28
41
54
67
83
96
108
123
I
m/z


1706. 2-氨基-4,6-二甲基嘧啶
(2-amino-4,6-dimethylpyrimidine)
$C_6H_9N_3$=123
$CH_3$
N
$CH_3$
N
$NH_2$
18
28
43
54
67
83
96
108
123
I
m/z

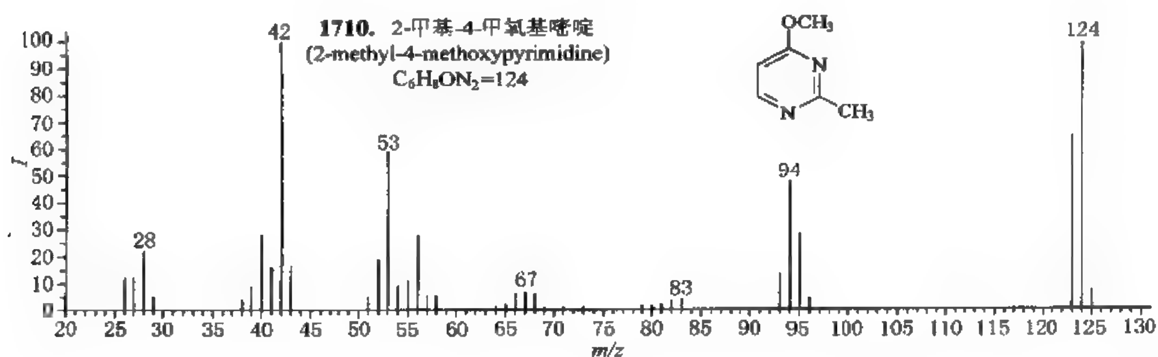

1707. 4,5-二氨基-6-甲基嘧啶
(4,5-diamino-6-methylpyrimidine)
$C_5H_8N_4$=124
$NH_2$
$H_2N$
N
$CH_3$
N
15
28
42
54
70
80
97
108
124
I
m/z



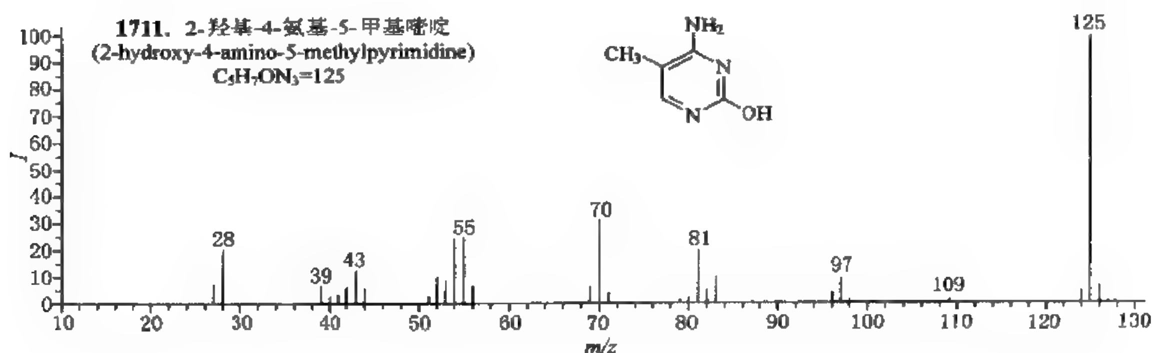
1708. 2-羟基-4,6-二甲基嘧啶
(2-hydroxy-4,6-dimethylpyrimidine)
C₆H₈ON₂=124
CH₃
N
CH₃
N
OH
42
55
66
69
82
96
109
124
I
m/z

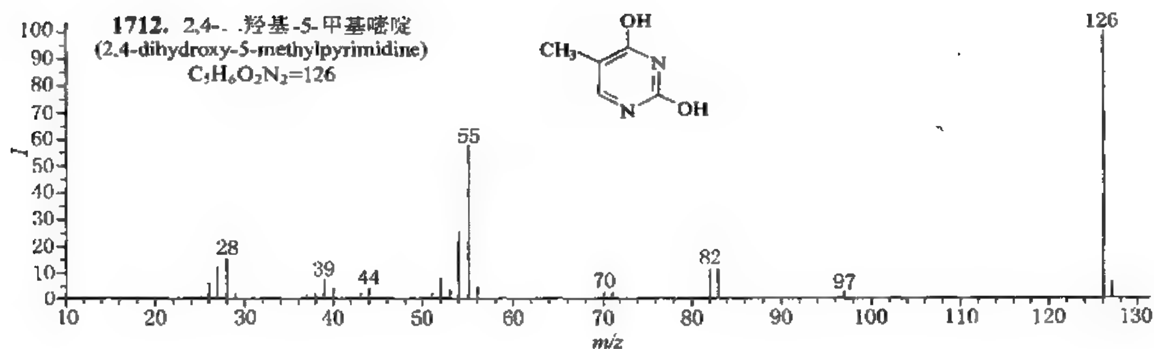
1709. 2,6-二甲基-4-羟基嘧啶
(2,6-dimethyl-4-hydroxypyrimidine)
C₆H₈ON₂=124
OH
N
CH₃
N
CH₃
28
42
55
68
83
96
124
I
m/z

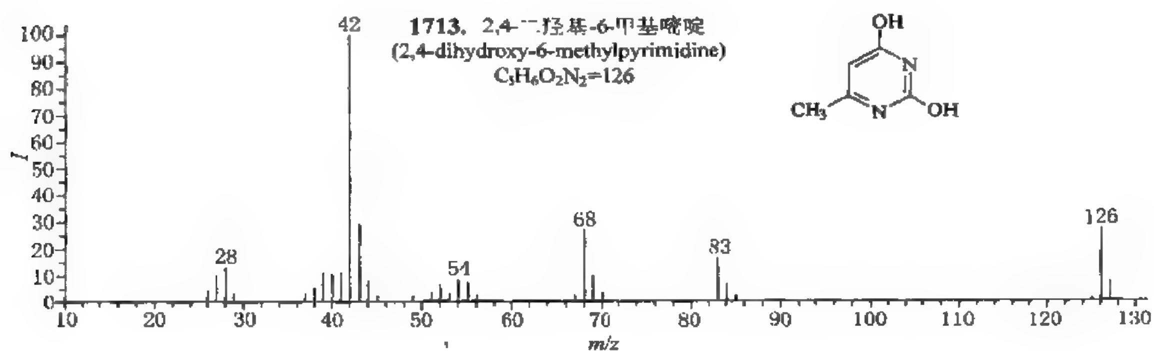
1710. 2-甲基-4-甲氧基嘧啶
(2-methyl-4-methoxypyrimidine)
C₆H₈ON₂=124
OCH₃
N
N
CH₃
28
42
53
67
83
94
124
I
m/z

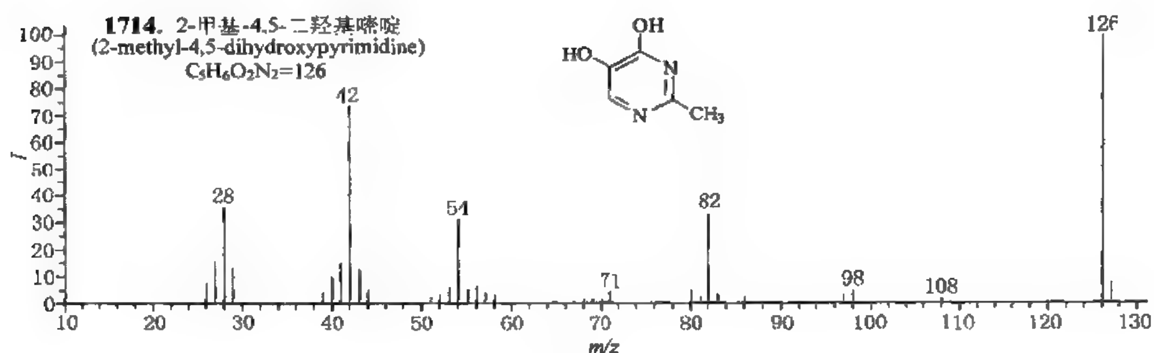
1711. 2-羟基-4-氨基-5-甲基嘧啶
(2-hydroxy-4-amino-5-methylpyrimidine)
C₅H₇ON₃=125
NH₂
CH₃
N
N
OH
28
39
43
55
70
81
97
109
125
I
m/z



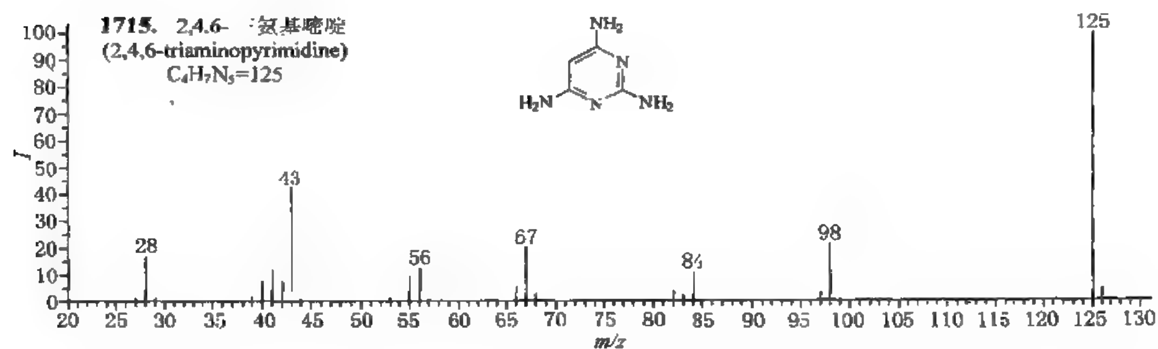
1712. 2,4-二羟基-5-甲基嘧啶
(2,4-dihydroxy-5-methylpyrimidine)
$C_5H_6O_2N_2$=126
OH
$CH_3$
N
N
OH
126
55
28
39
44
70
82
97
I
m/z

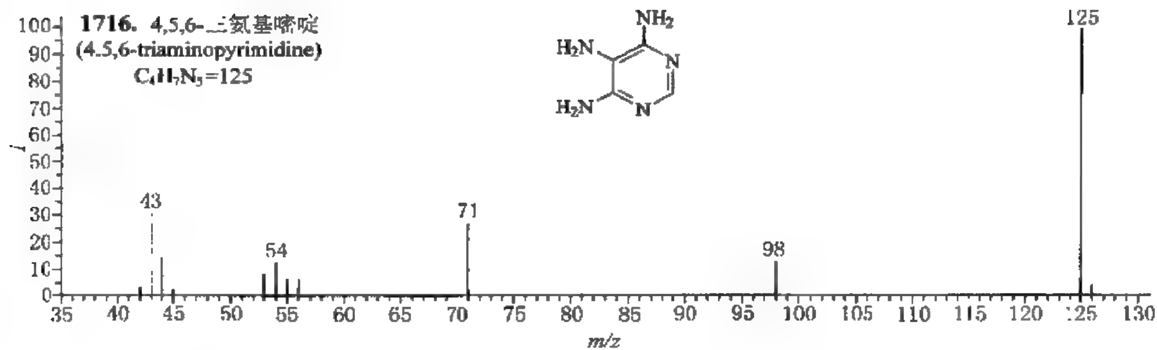
1713. 2,4-二羟基-6-甲基嘧啶
(2,4-dihydroxy-6-methylpyrimidine)
$C_5H_6O_2N_2$=126
OH
N
$CH_3$
N
OH
42
68
83
126
28
54
I
m/z

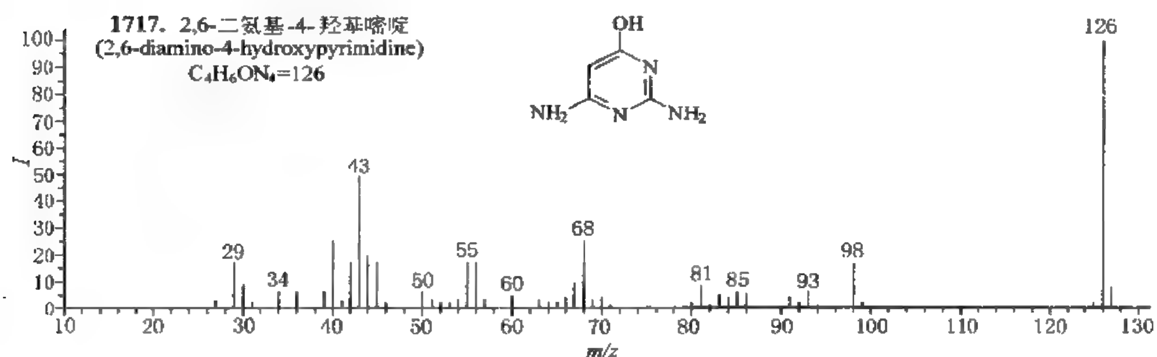



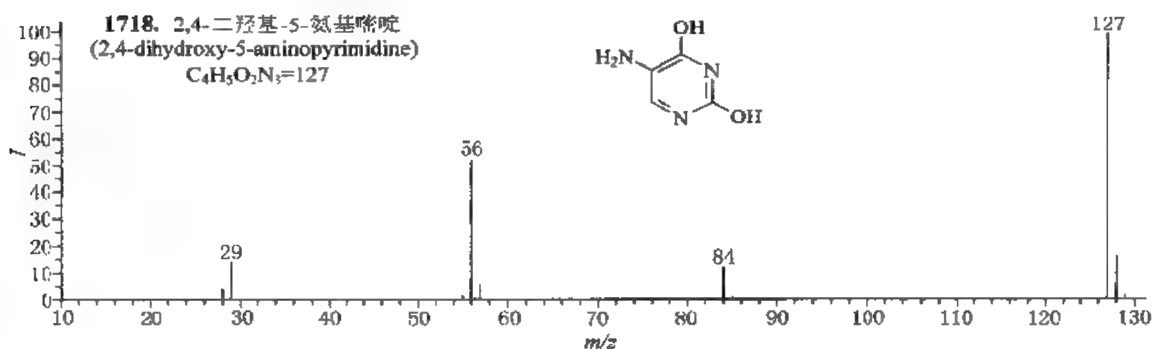
1714. 2-甲基-4,5-二羟基嘧啶
(2-methyl-4,5-dihydroxypyrimidine)
$C_5H_6O_2N_2$=126
OH
HO
N
N
$CH_3$
126
42
28
54
82
71
98
108
I
m/z

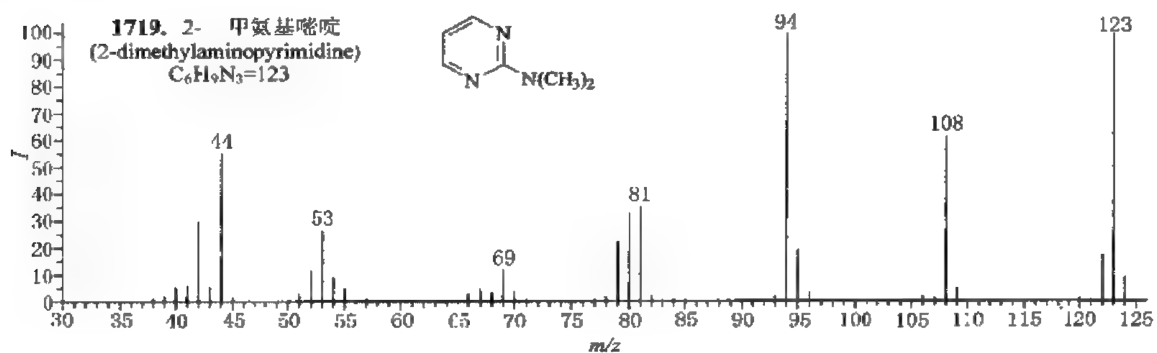



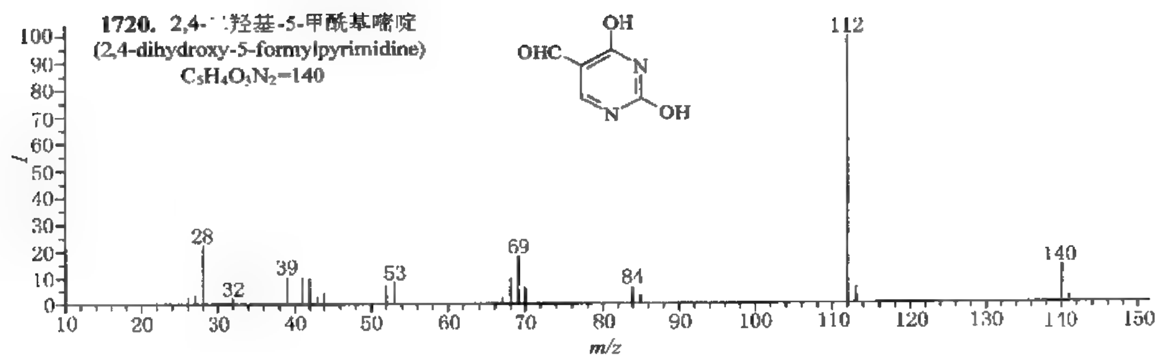
1715. 2,4,6-三氨基嘧啶
(2,4,6-triaminopyrimidine)
$C_4H_7N_5$=125
$NH_2$
N
$H_2N$
N
$NH_2$
125
43
28
56
67
84
98
I
m/z

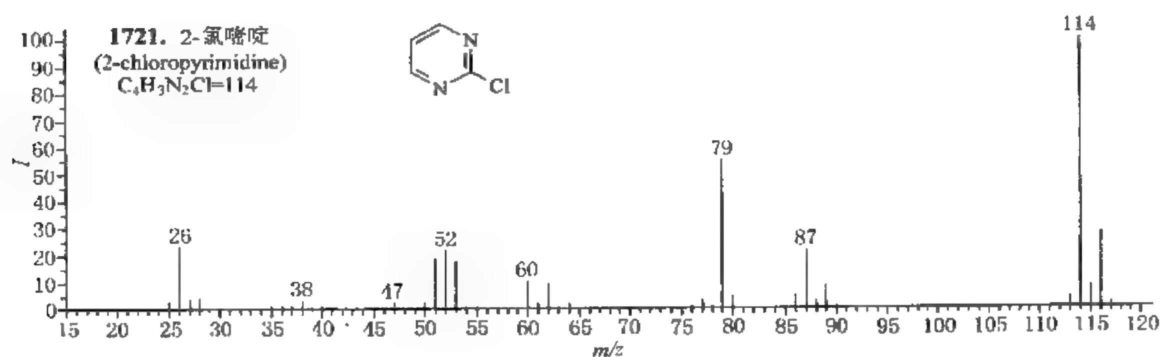

**1716.** 4,5,6-三氨基嘧啶
(4,5,6-triaminopyrimidine)
$C_4H_7N_5$=125
$NH_2$
$H_2N$
N
$H_2N$
N
125
43
71
54
98
I
m/z

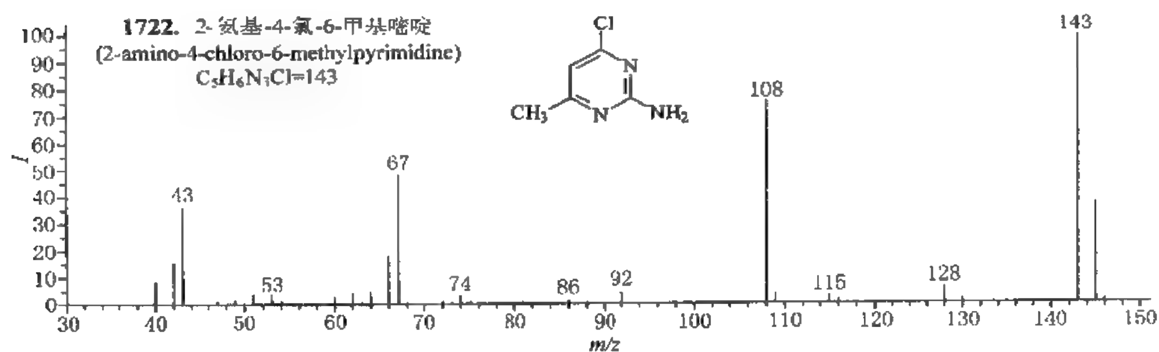

**1717.** 2,6-二氨基-4-羟基嘧啶
(2,6-diamino-4-hydroxypyrimidine)
$C_4H_6ON_4$=126
OH
N
$NH_2$
N
$NH_2$
126
43
68
29
55
98
34
50
60
81
85
93
I
m/z

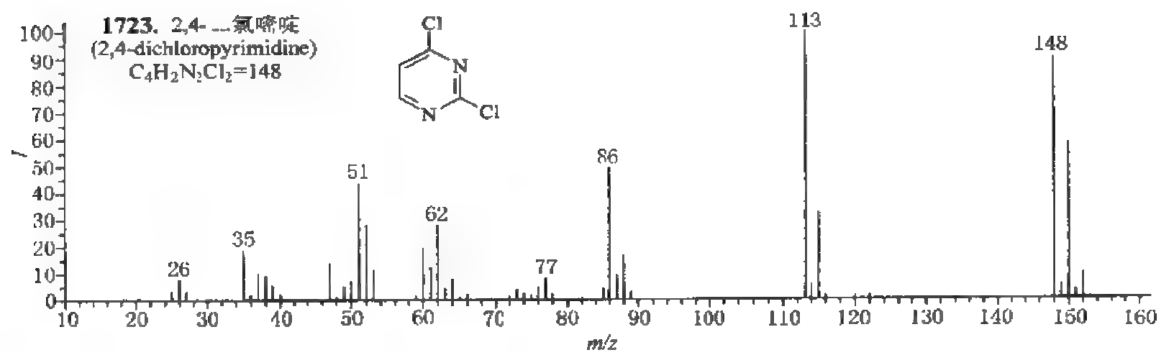

**1718.** 2,4-二羟基-5-氨基嘧啶
(2,4-dihydroxy-5-aminopyrimidine)
$C_4H_5O_2N_3$=127
OH
$H_2N$
N
N
OH
127
56
29
84
I
m/z

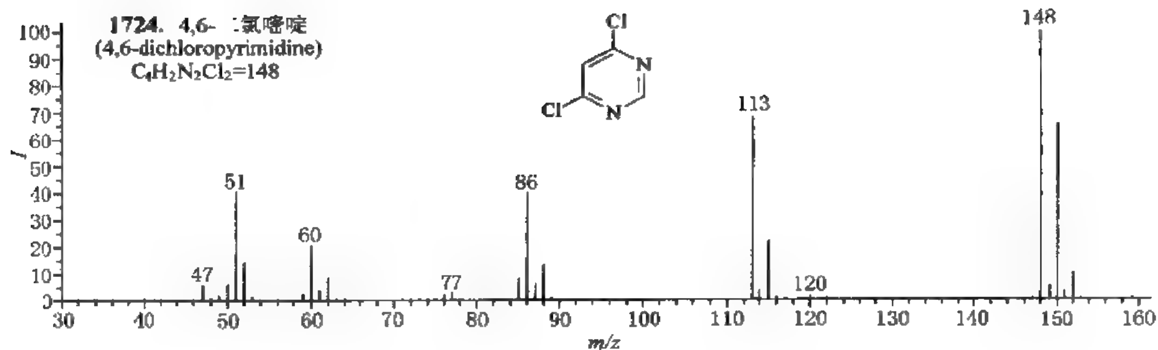

**1719.** 2- 甲氨基嘧啶
(2-dimethylaminopyrimidine)
$C_6H_9N_3$=123
N
N
$N(CH_3)_2$
94
123
108
44
81
53
69
I
m/z


1720. 2,4-二羟基-5-甲酰基嘧啶
(2,4-dihydroxy-5-formylpyrimidine)
C5H4O3N2=140
OH
OHC
N
N
OH
112
28
32
39
53
69
84
140
I
m/z

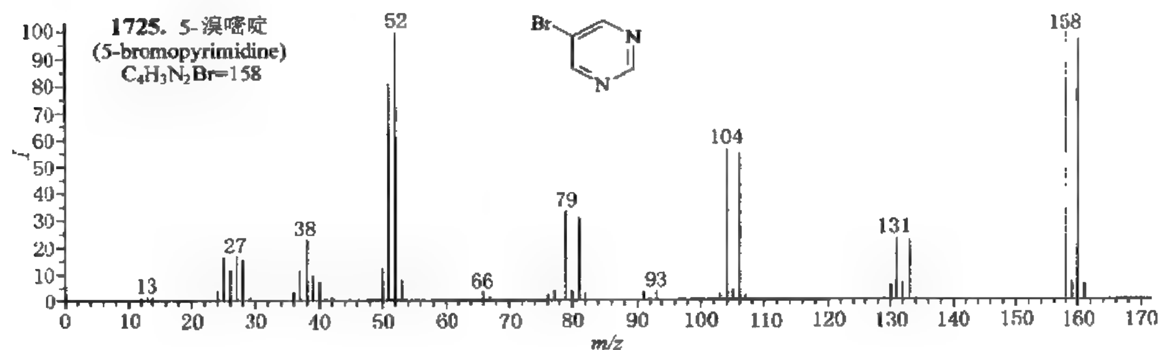

1721. 2-氯嘧啶
(2-chloropyrimidine)
C4H3N2Cl=114
N
N
Cl
114
79
26
38
47
52
60
87
I
m/z


1722. 2-氨基-4-氯-6-甲基嘧啶
(2-amino-4-chloro-6-methylpyrimidine)
C5H6N3Cl=143
Cl
N
CH3
N
NH2
143
108
67
43
53
74
86
92
115
128
I
m/z

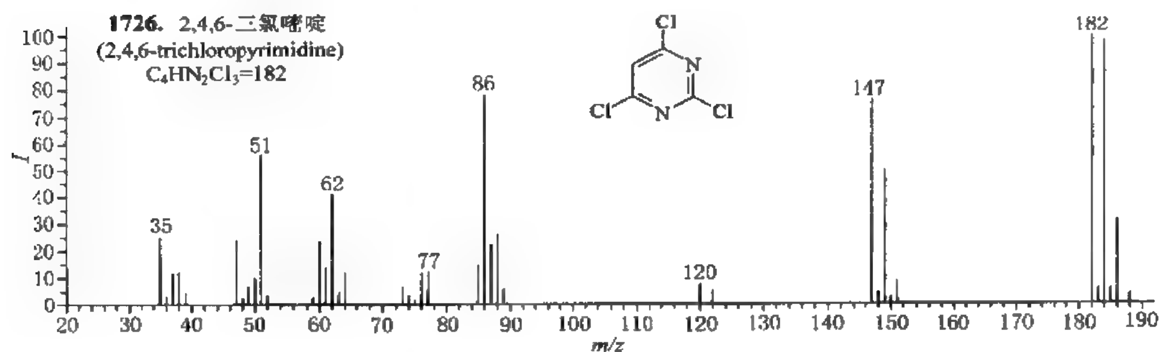

1723. 2,4-二氯嘧啶
(2,4-dichloropyrimidine)
C4H2N2Cl2=148
Cl
N
N
Cl
113
148
86
51
62
35
26
77
I
m/z



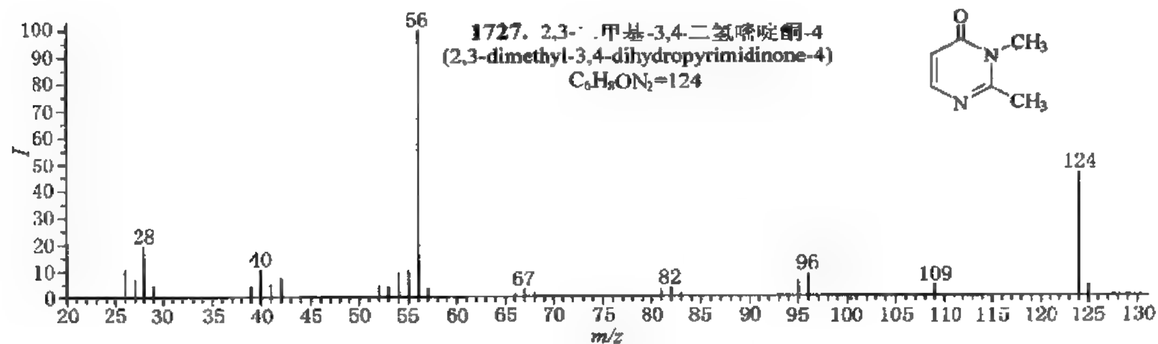
**1724.** 4,6-二氯嘧啶
(4,6-dichloropyrimidine)
$C_4H_2N_2Cl_2$=148
Cl
N
Cl
N
I
m/z

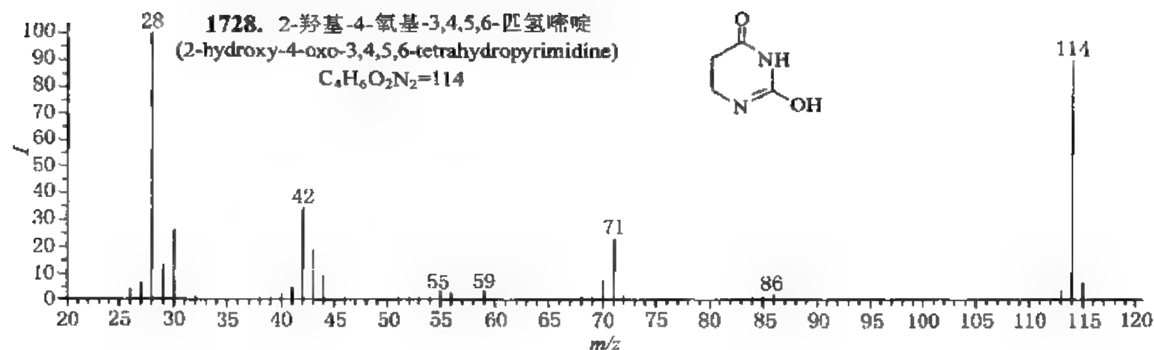
**1725.** 5-溴嘧啶
(5-bromopyrimidine)
$C_4H_3N_2Br$=158
Br
N
N
I
m/z

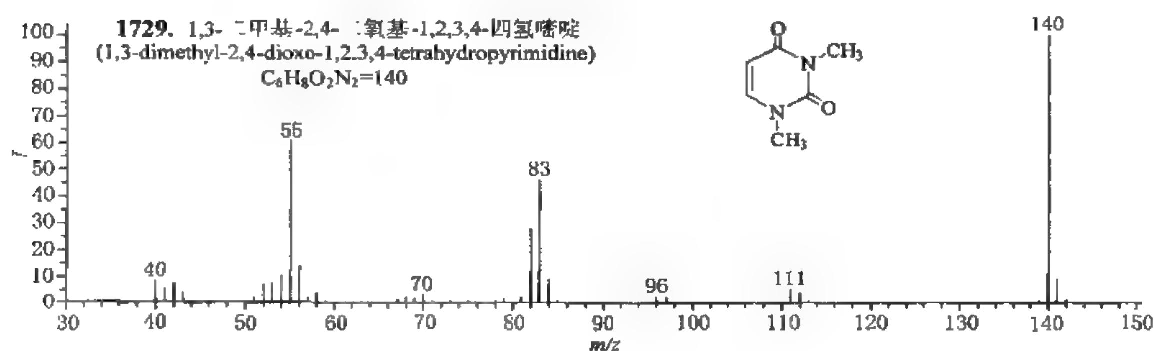



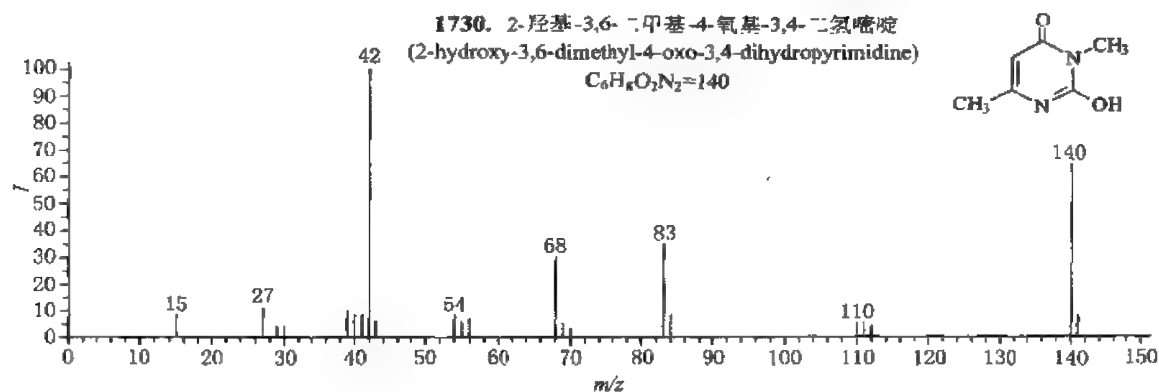
**1726.** 2,4,6-三氯嘧啶
(2,4,6-trichloropyrimidine)
$C_4HN_2Cl_3$=182
Cl
N
Cl
N
Cl
I
m/z

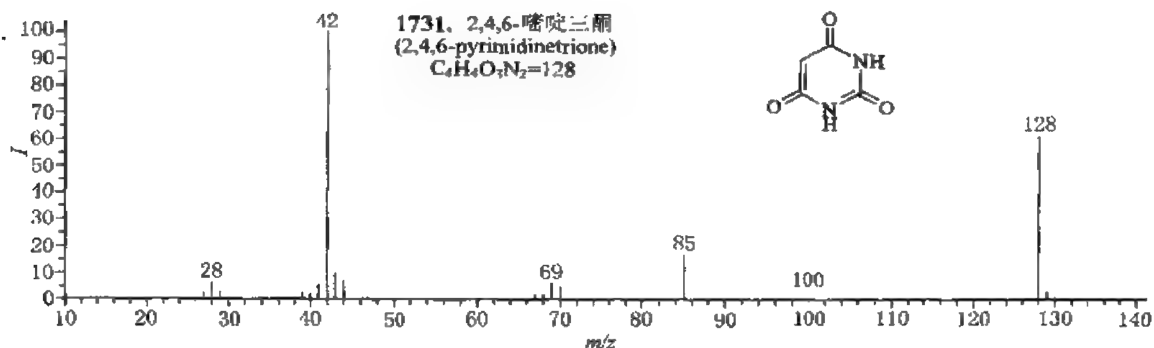



**1727.** 2,3-二甲基-3,4-二氢嘧啶酮-4
(2,3-dimethyl-3,4-dihydropyrimidinone-4)
$C_6H_8ON_2$=124
O
N
$CH_3$
N
$CH_3$
I
m/z


1728. 2-羟基-4-氧基-3,4,5,6-四氢嘧啶
(2-hydroxy-4-oxo-3,4,5,6-tetrahydropyrimidine)
$C_4H_6O_2N_2$=114
O
NH
N
OH
28
42
55
59
71
86
114
I
m/z

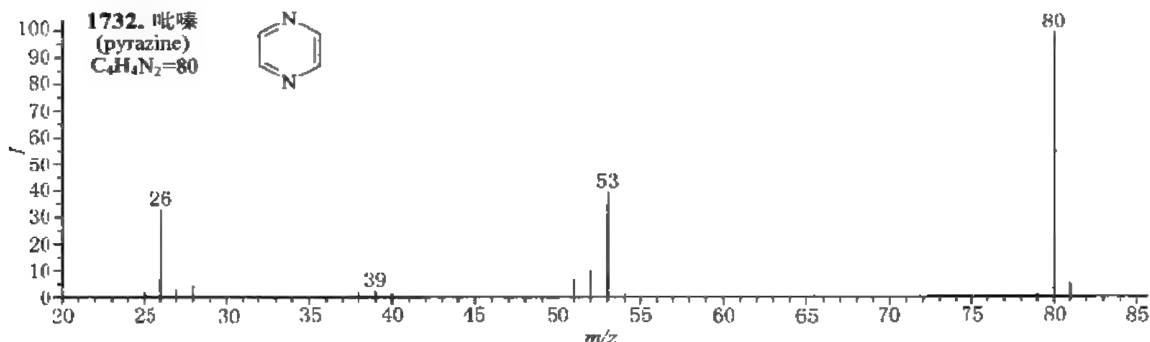

1729. 1,3-二甲基-2,4-二氧基-1,2,3,4-四氢嘧啶
(1,3-dimethyl-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine)
$C_6H_8O_2N_2$=140
O
N
$CH_3$
N
O
$CH_3$
40
55
70
83
96
111
140
I
m/z


1730. 2-羟基-3,6-二甲基-4-氧基-3,4-二氢嘧啶
(2-hydroxy-3,6-dimethyl-4-oxo-3,4-dihydropyrimidine)
$C_6H_8O_2N_2$=140
O
N
$CH_3$
$CH_3$
N
OH
15
27
42
54
68
83
110
140
I
m/z


1731. 2,4,6-嘧啶三酮
(2,4,6-pyrimidinetrione)
$C_4H_4O_3N_2$=128
O
NH
O
N
H
O
28
42
69
85
100
128
I
m/z

## 十五、吡 嗪 类

（1）吡嗪（1732）自身只有M－CHN的碎片离子。




（2）甲基、二甲基和三甲基吡嗪类化合物（1733～1737）除有M－CHN离子外，还有M－$CH_3CN$离子，四甲基吡嗪（1738）有M－$CH_3CN$－$CH_3CN$两种碎片离子。

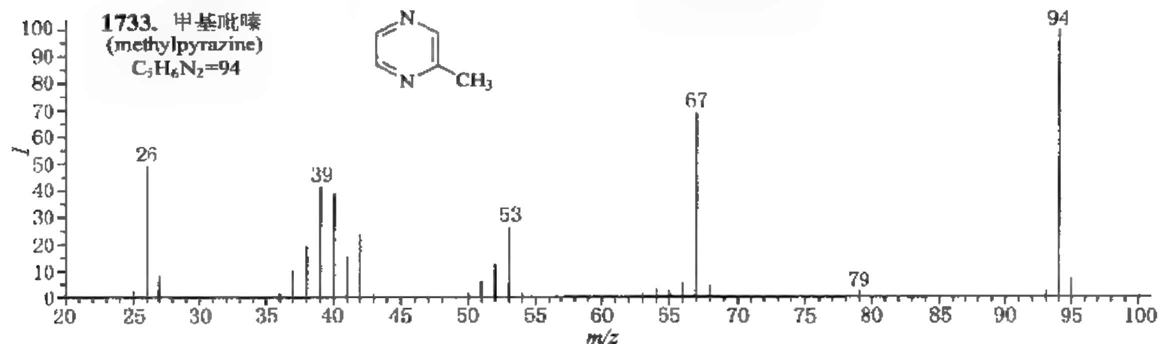
（3）乙基、甲基乙基和二乙基吡嗪类化合物（1739～1743）还增加了M－$CH_3CH_2CN$离子，四乙基吡嗪（1744）的M－$\dot{C}H_3$离子很强。

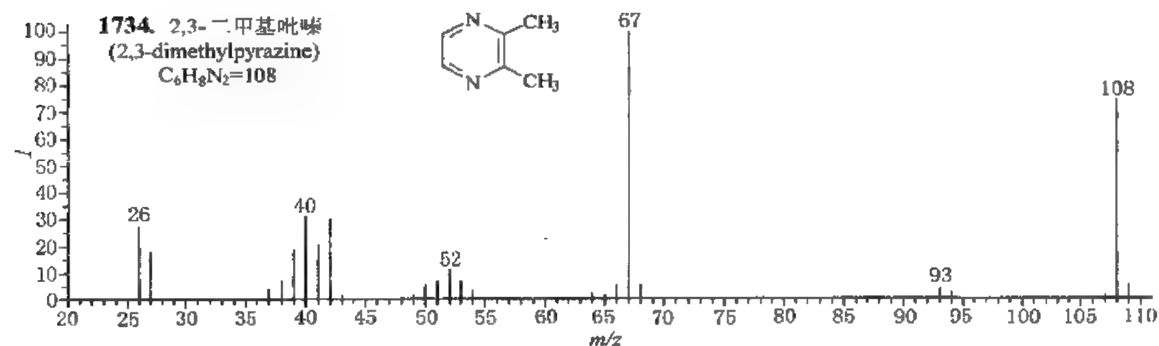
（4）丙基吡嗪（1745）能进行麦氏重排裂解失去乙烯。

（5）乙烯基吡嗪（1746）有两条裂解途径，即M－$C_2H_2$－CHN和M－$C_2H_3$－CHN。

（6）甲氧基吡嗪类（1747～1749）增加了M－$CH_2O$离子。

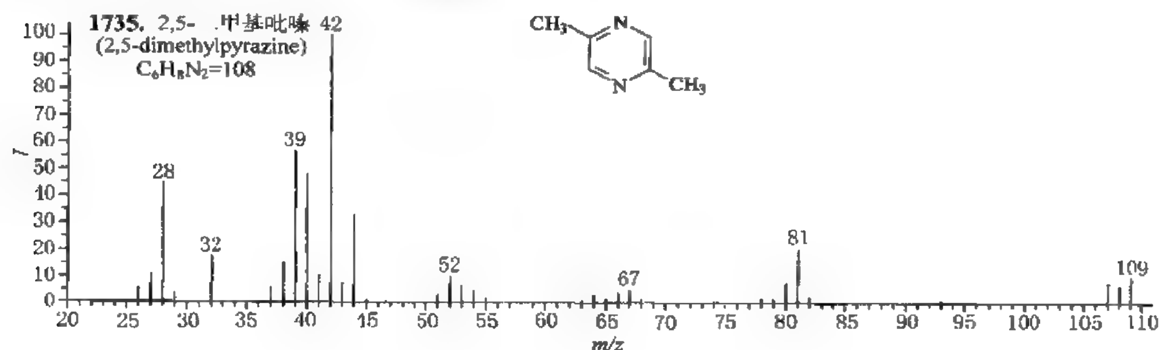
（7）二氨基吡嗪（1750）有M－CNH－CNH的裂解途径。

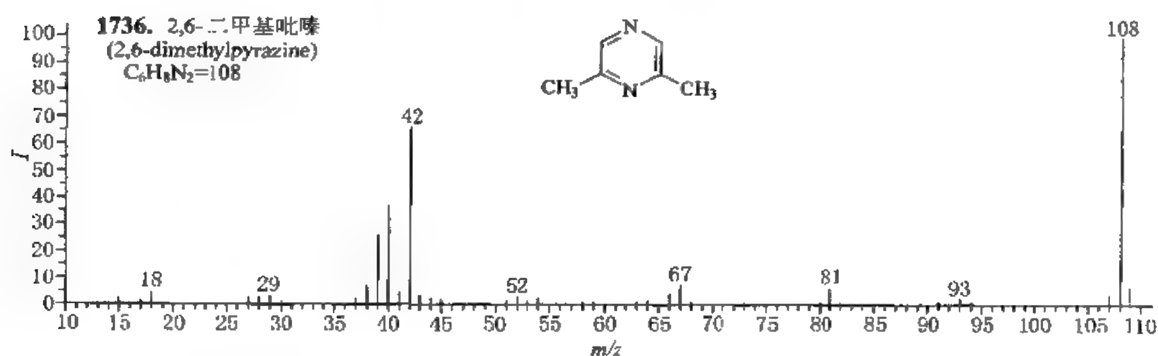


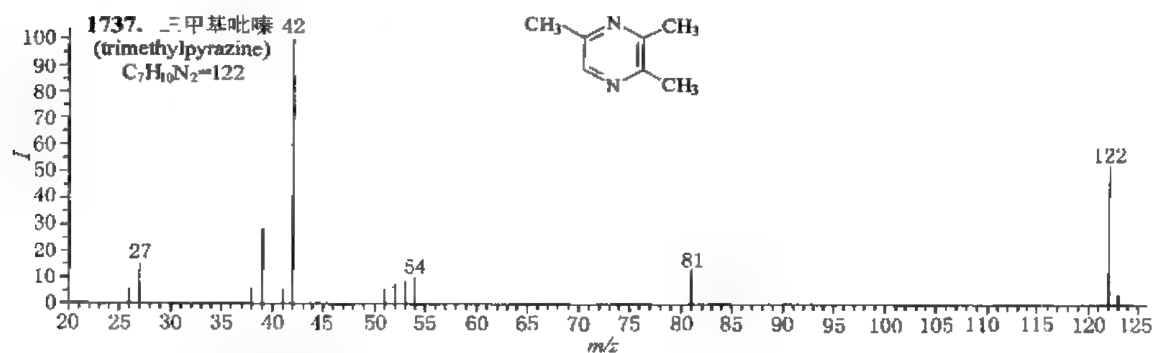



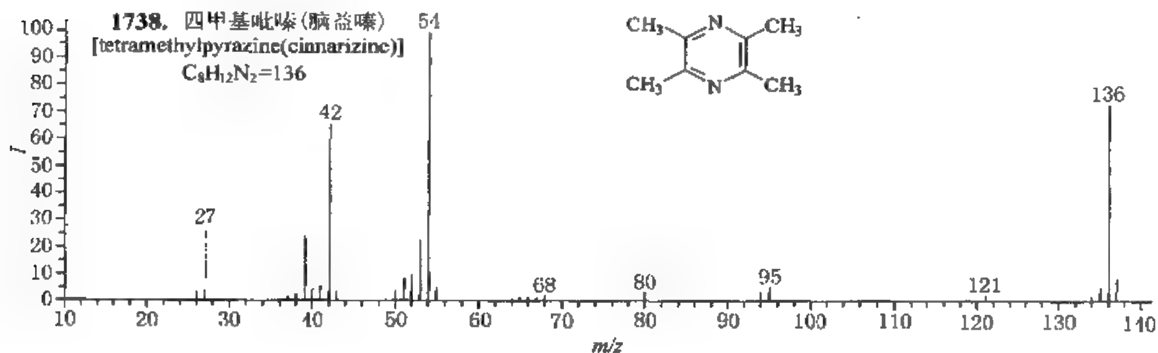
（8）吡嗪甲酰胺（1751）的裂解途径是 M－CONH－CHN 和 M－$CONH_2$－CHN，另外有重要离子 $\overset{+}{C}ONH_2$。

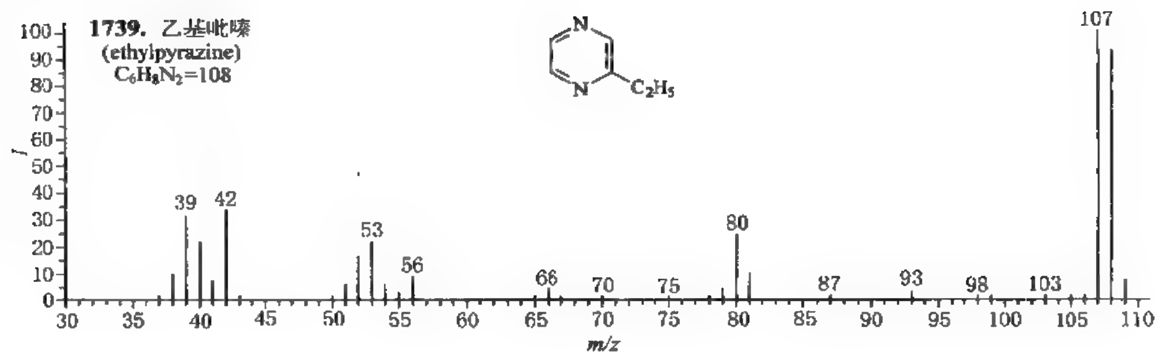
（9）二氧化吡嗪（1752）的裂解途径是 M－O－O 和 M－CHN。



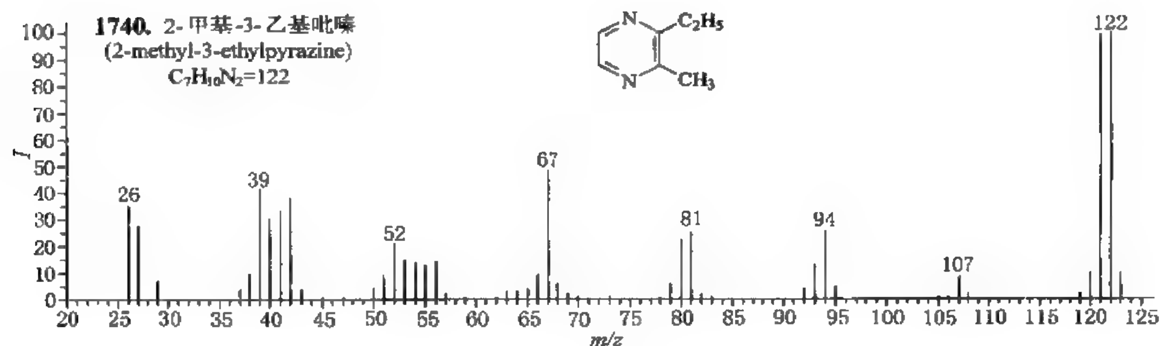



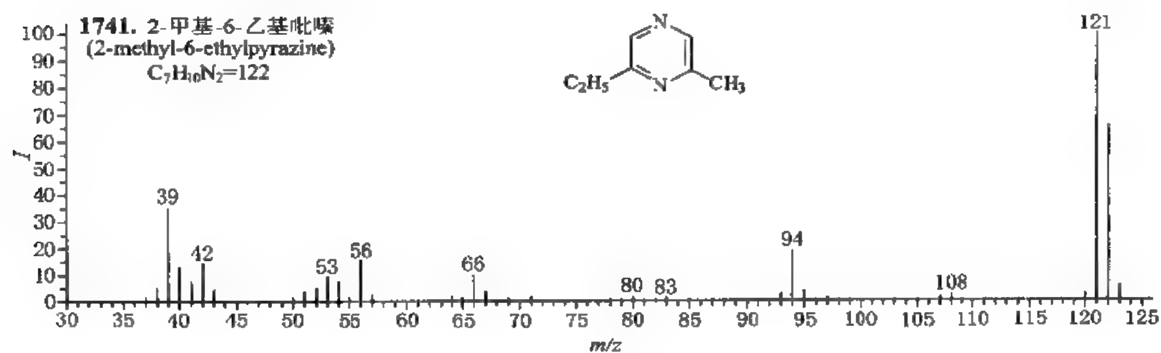





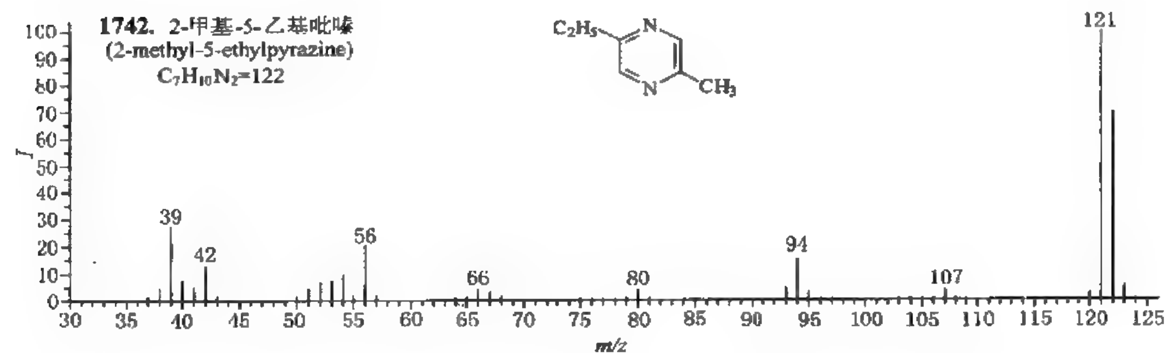
1739. 乙基吡嗪
(ethylpyrazine)
$C_6H_8N_2$=108
N
N
$C_2H_5$
I
m/z

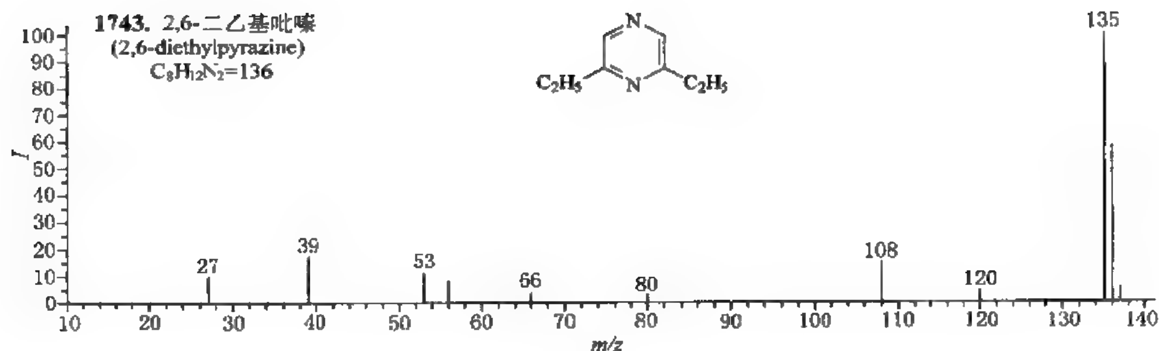
1740. 2-甲基-3-乙基吡嗪
(2-methyl-3-ethylpyrazine)
$C_7H_{10}N_2$=122
N
N
$C_2H_5$
$CH_3$
I
m/z

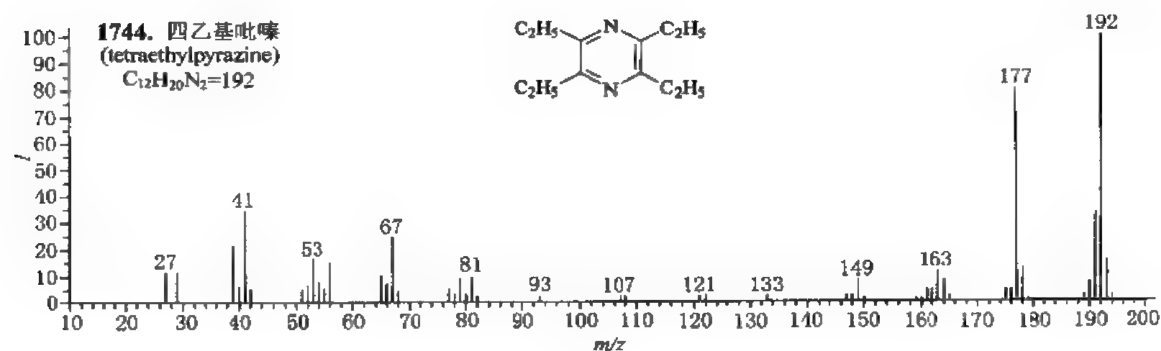
1741. 2-甲基-6-乙基吡嗪
(2-methyl-6-ethylpyrazine)
$C_7H_{10}N_2$=122
N
N
$C_2H_5$
$CH_3$
I
m/z

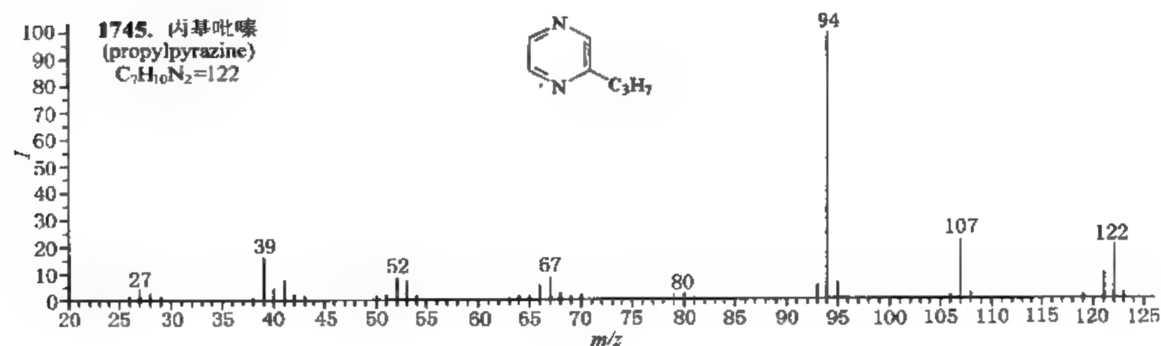
1742. 2-甲基-5-乙基吡嗪
(2-methyl-5-ethylpyrazine)
$C_7H_{10}N_2$=122
N
N
$C_2H_5$
$CH_3$
I
m/z



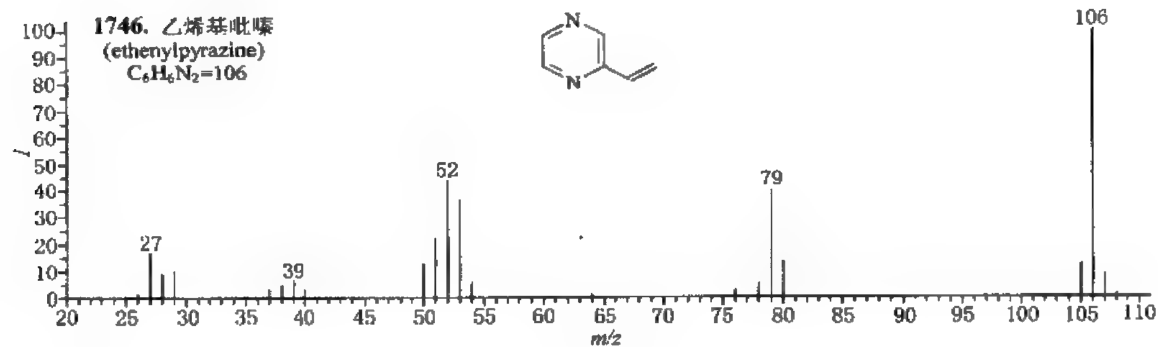
1743. 2,6-二乙基吡嗪
(2,6-diethylpyrazine)
$C_8H_{12}N_2$=136
N
$C_2H_5$
$C_2H_5$
135
27
39
53
66
80
108
120
I
m/z

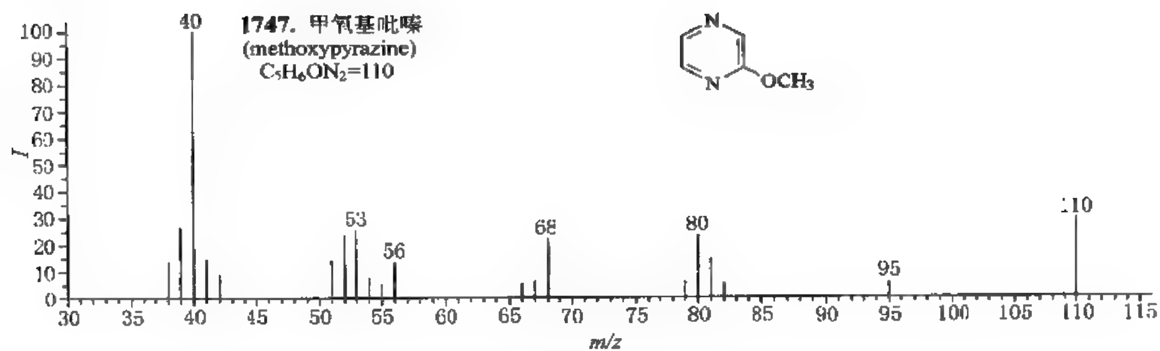
1744. 四乙基吡嗪
(tetraethylpyrazine)
$C_{12}H_{20}N_2$=192
N
$C_2H_5$
$C_2H_5$
$C_2H_5$
$C_2H_5$
192
177
27
41
53
67
81
93
107
121
133
149
163
I
m/z

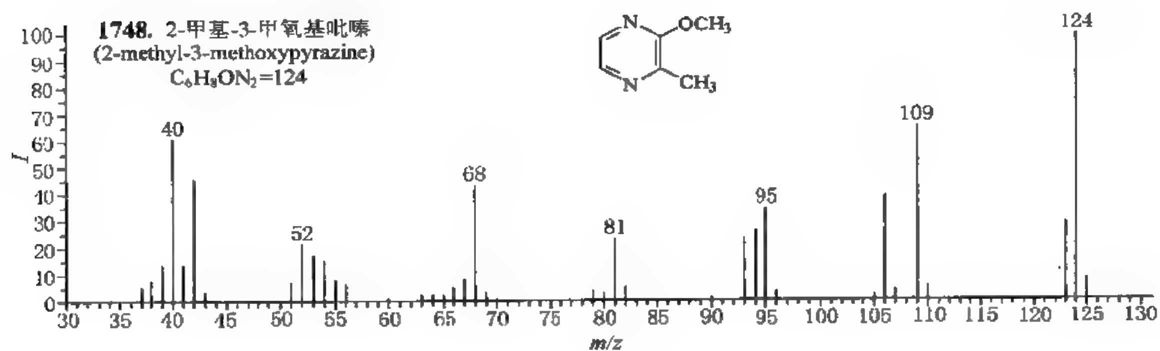



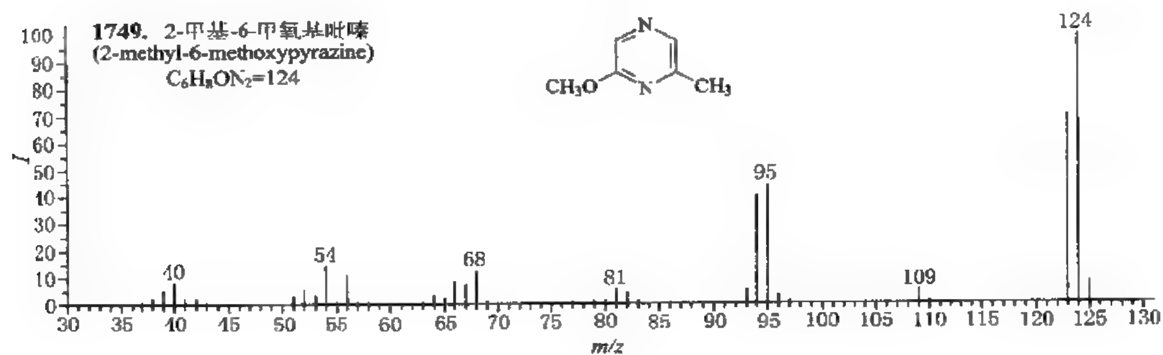
1745. 丙基吡嗪
(propylpyrazine)
$C_7H_{10}N_2$=122
N
$C_3H_7$
94
27
39
52
67
80
107
122
I
m/z

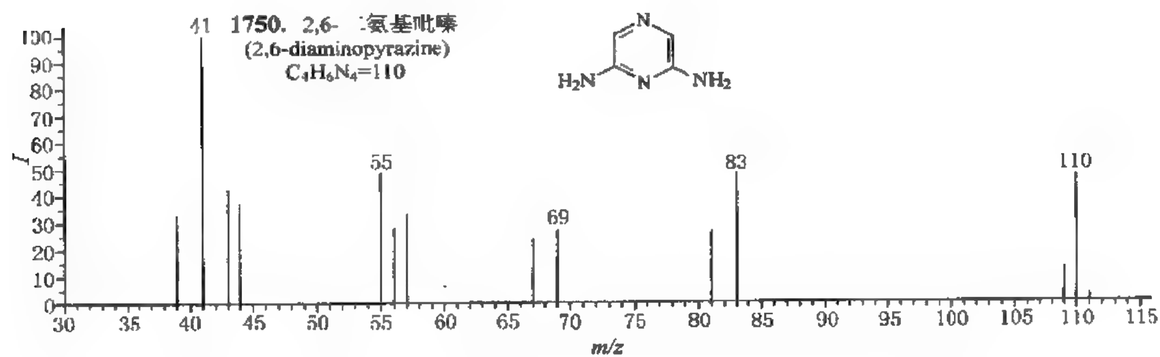



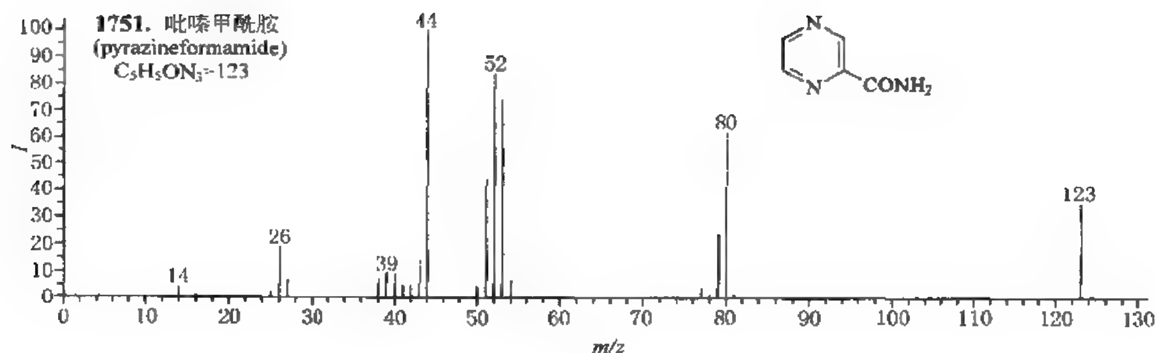
1746. 乙烯基吡嗪
(ethenylpyrazine)
$C_6H_6N_2$=106
N
106
27
39
52
79
I
m/z

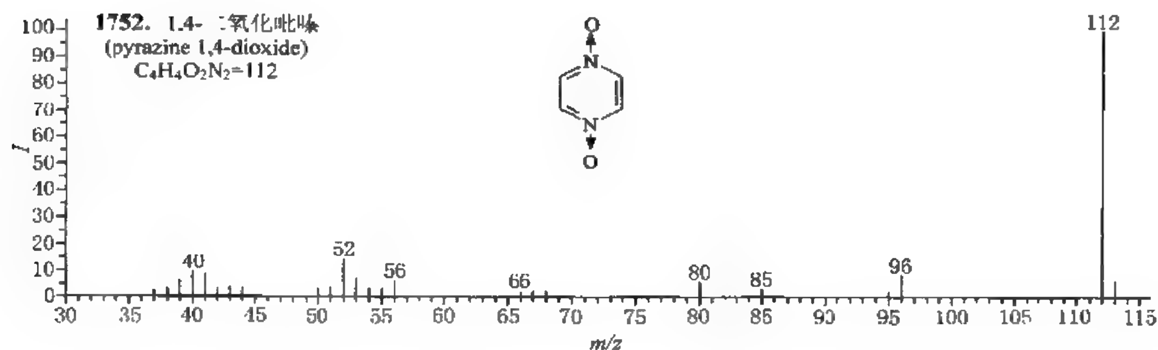

1747. 甲氧基吡嗪
(methoxypyrazine)
$C_5H_6ON_2$=110
N
N
$OCH_3$
40
53
56
68
80
95
110
I
m/z


1748. 2-甲基-3-甲氧基吡嗪
(2-methyl-3-methoxypyrazine)
$C_6H_8ON_2$=124
N
N
$OCH_3$
$CH_3$
40
52
68
81
95
109
124
I
m/z


1749. 2-甲基-6-甲氧基吡嗪
(2-methyl-6-methoxypyrazine)
$C_6H_8ON_2$=124
N
N
$CH_3O$
$CH_3$
40
54
68
81
95
109
124
I
m/z


1750. 2,6-二氨基吡嗪
(2,6-diaminopyrazine)
$C_4H_6N_4$=110
N
N
$H_2N$
$NH_2$
41
55
69
83
110
I
m/z

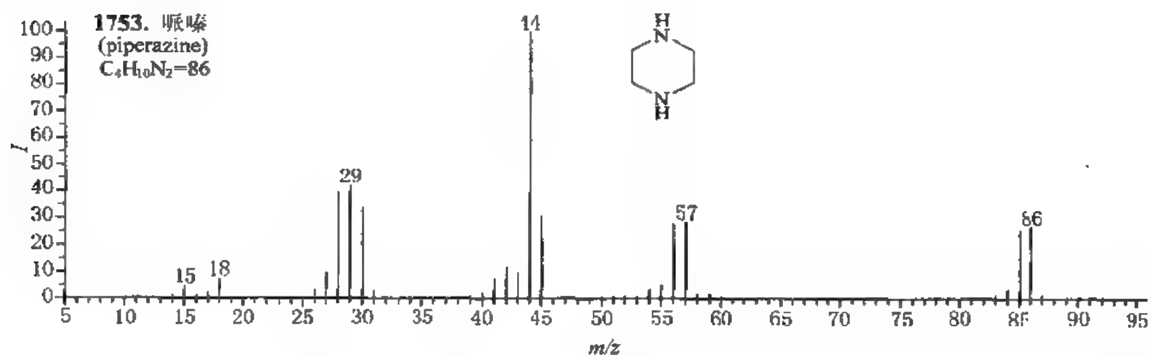


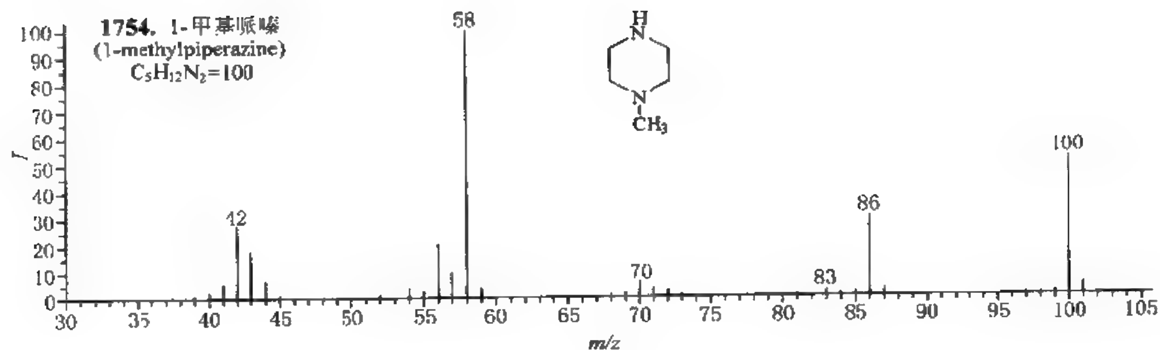



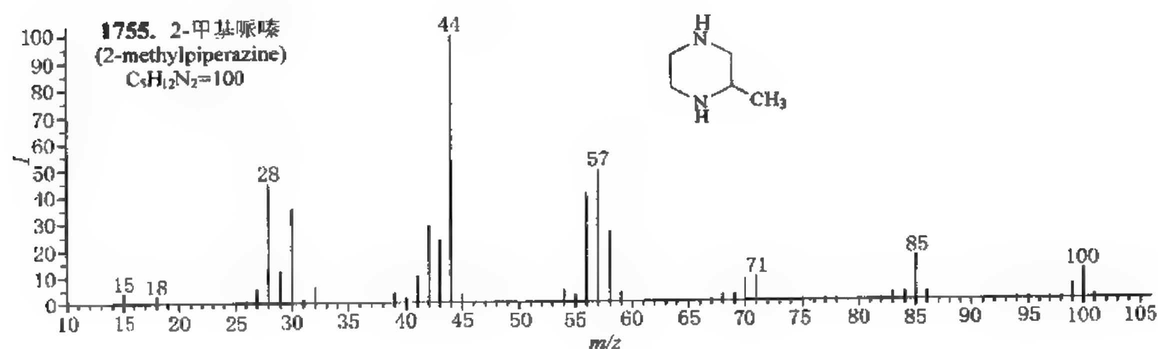

## 十六、哌 嗪 类

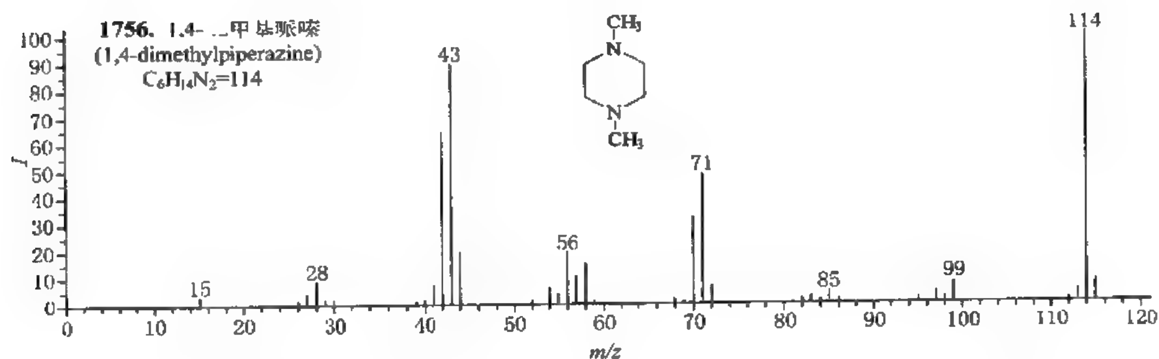
(1) 哌嗪（1753）自身有M－$CH_2NH$，M－$CH_2NH_2$和M－$CH_2NCH_2$离子，甲基和二甲基哌嗪（1754，1755）还有 $CH_3CH=\overset{+}{N}H_2$ 离子，二甲基成对位取代时（1756，1757，1759）则出现 $CH_3CH=\overset{|}{N}HCH_3$ 离子。

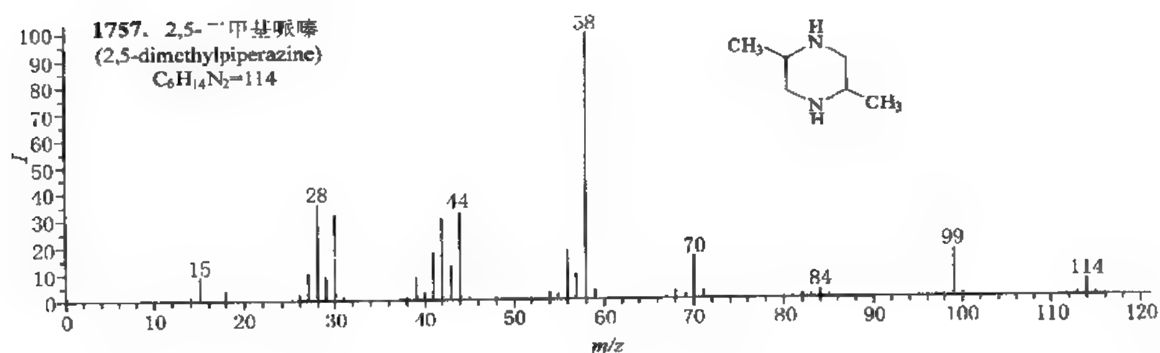
(2) 羟基或羰基衍生物（1760）有M－CO和M－CONH离子。

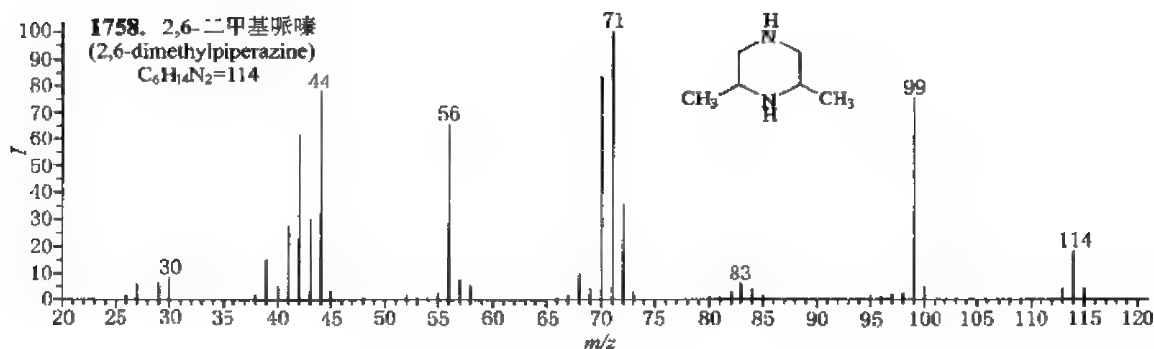


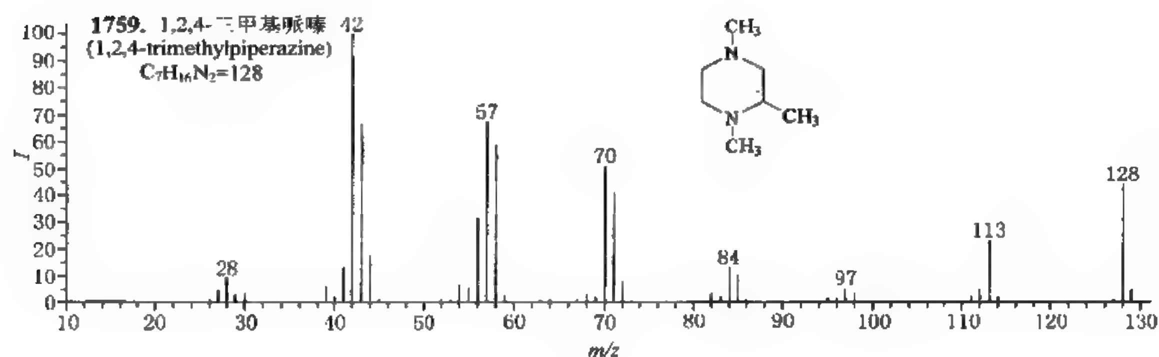

1754. 1-甲基哌嗪
(1-methylpiperazine)
$C_5H_{12}N_2$=100
H
N
N
$CH_3$
I
m/z

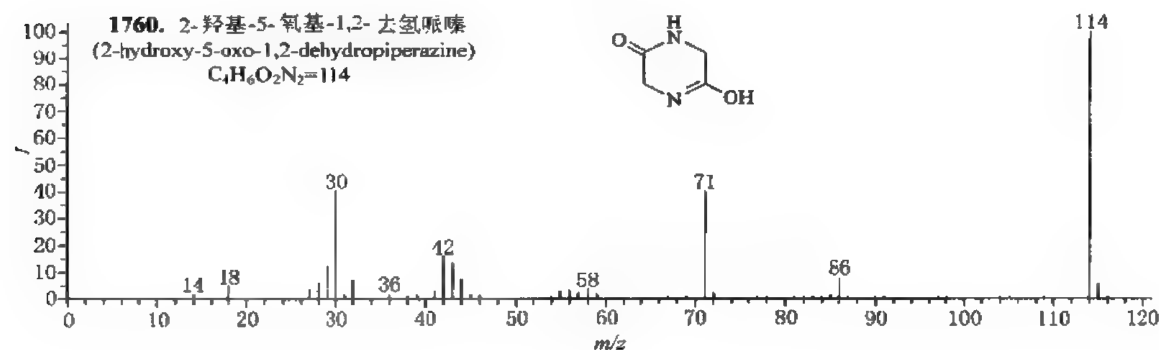

1755. 2-甲基哌嗪
(2-methylpiperazine)
$C_5H_{12}N_2$=100
H
N
N
H
$CH_3$
I
m/z


1756. 1,4-二甲基哌嗪
(1,4-dimethylpiperazine)
$C_6H_{14}N_2$=114
$CH_3$
N
N
$CH_3$
I
m/z


1757. 2,5-二甲基哌嗪
(2,5-dimethylpiperazine)
$C_6H_{14}N_2$=114
H
N
N
H
$CH_3$
$CH_3$
I
m/z




## 十七、三 嗪 类

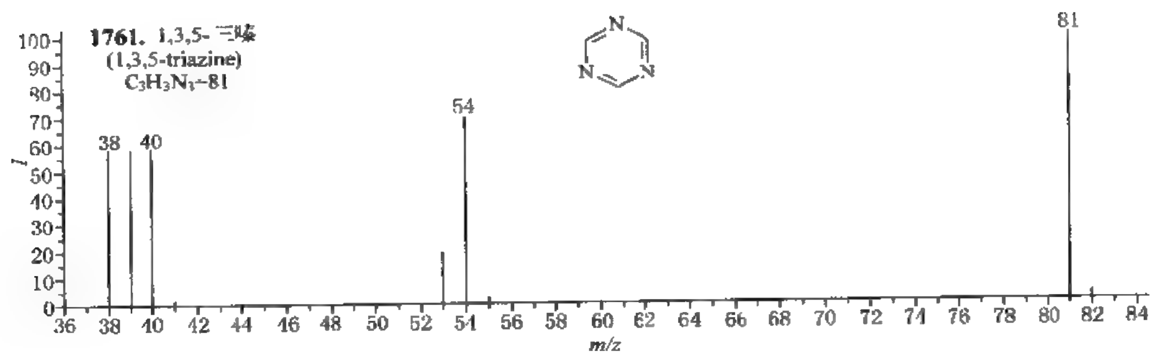
（1）1,3,5-三嗪（1761）的主要裂解是M−CHN，2,4,6-三甲基-1,3,5-三嗪（1763）的主要离子是M−$CH_3CN$和$CH_3C{\equiv}\overset{+}{N}H$，1,2,4-三嗪（1762）的特征离子是M−$N_2$。

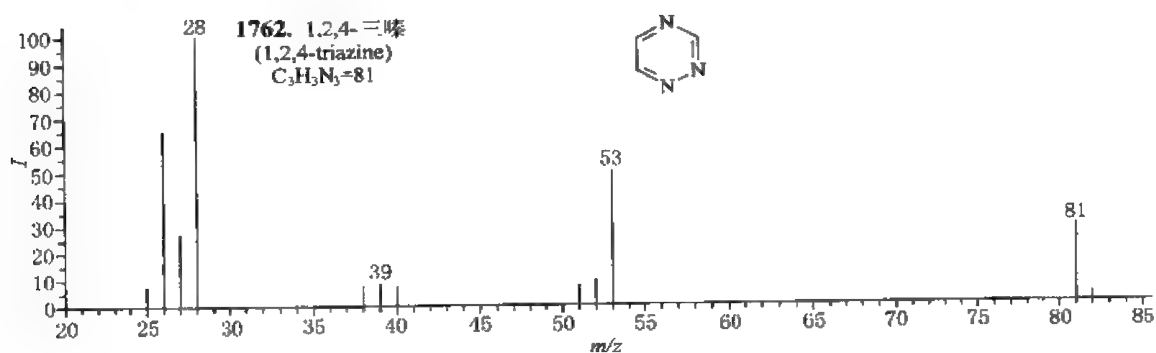
（2）2,4,6-三氨基-1,3,5-三嗪（1764）的主要裂解是失去NHCN。羟基二氨基三取代三嗪（1765）能失去氨基和一氧化碳。三羟基取代三嗪（1766）有M−HOCN−HOCN的裂解途径。

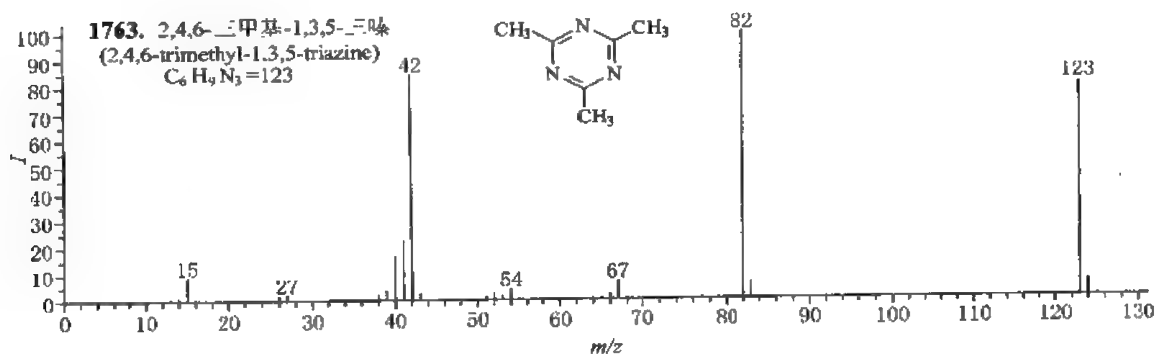
（3）三甲氧基取代三嗪（1767）的质谱特征是M−$CH_3$，M−$CH_2O$和M−$CH_3$−$CH_2O$。

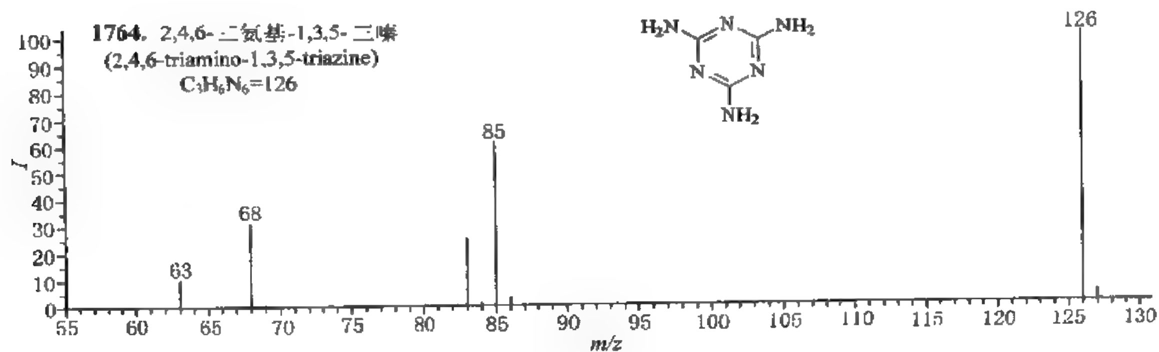
（4）三甲基（1769）和三乙基（1770）六氢三嗪的特征离子分别为$CH_3\overset{+}{N}HCH_2$和$C_2H_5\overset{+}{N}HCH_2$。

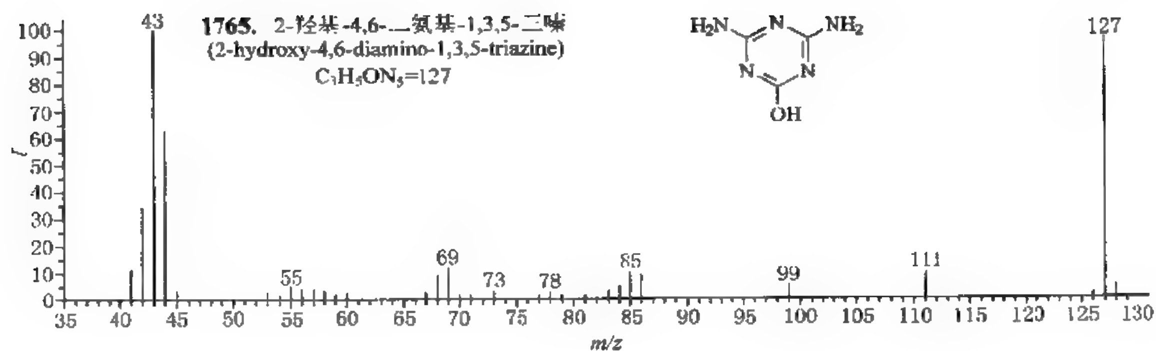
（5）三甲基三氧基六氢三嗪（1771）的特征离子是 $CH_3\dot{N}HCO$。



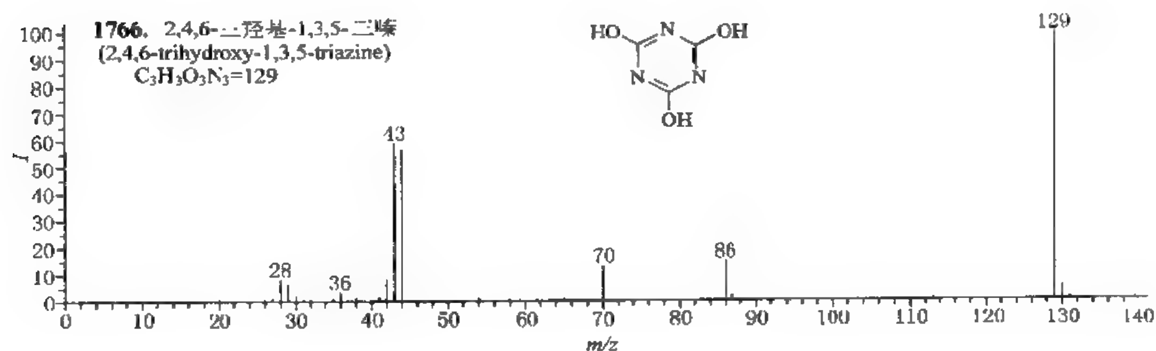



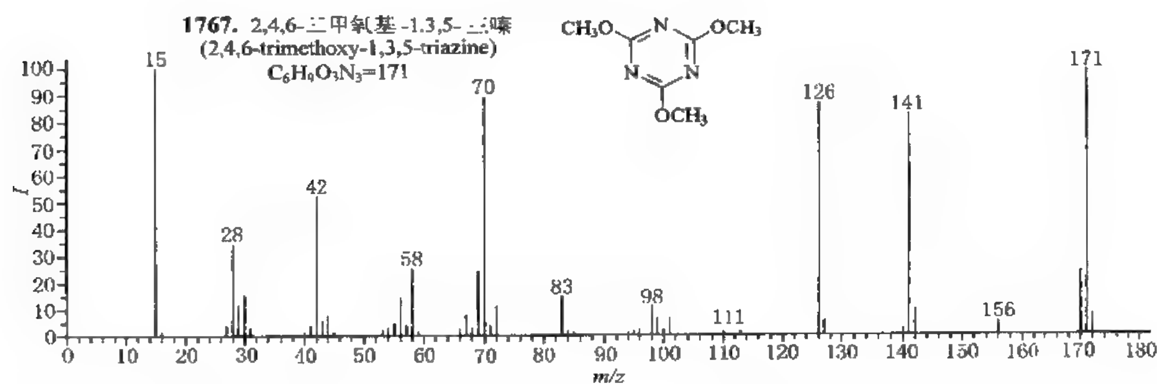





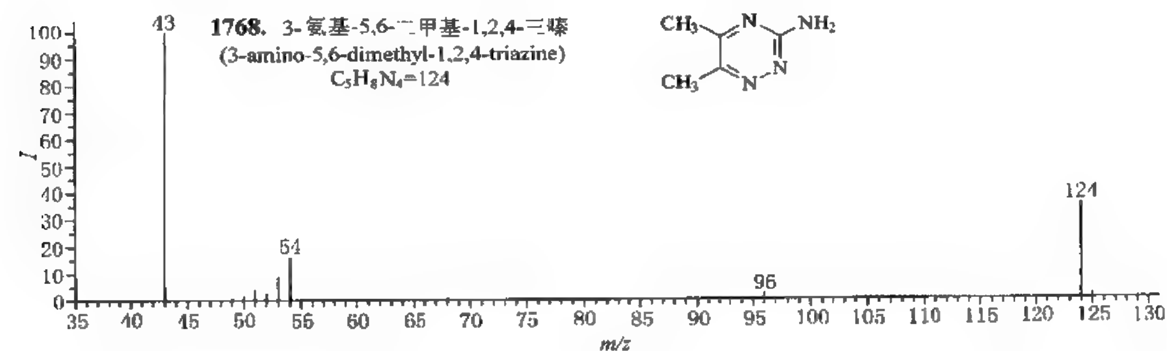
1765. 2-羟基-4,6-二氨基-1,3,5-三嗪
(2-hydroxy-4,6-diamino-1,3,5-triazine)
$C_3H_5ON_5$=127
$H_2N$ N $NH_2$ N N OH
43 55 69 73 78 85 99 111 127
I
m/z

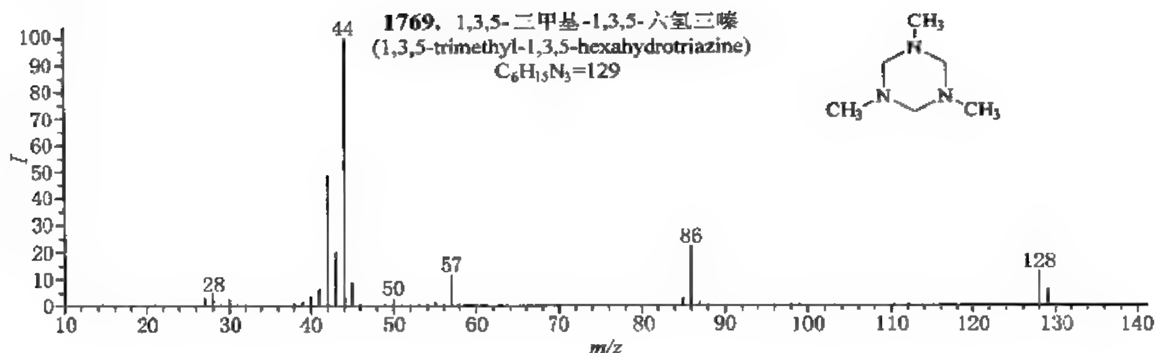
1766. 2,4,6-三羟基-1,3,5-三嗪
(2,4,6-trihydroxy-1,3,5-triazine)
$C_3H_3O_3N_3$=129
HO N OH N N OH
28 36 43 70 86 129
I
m/z

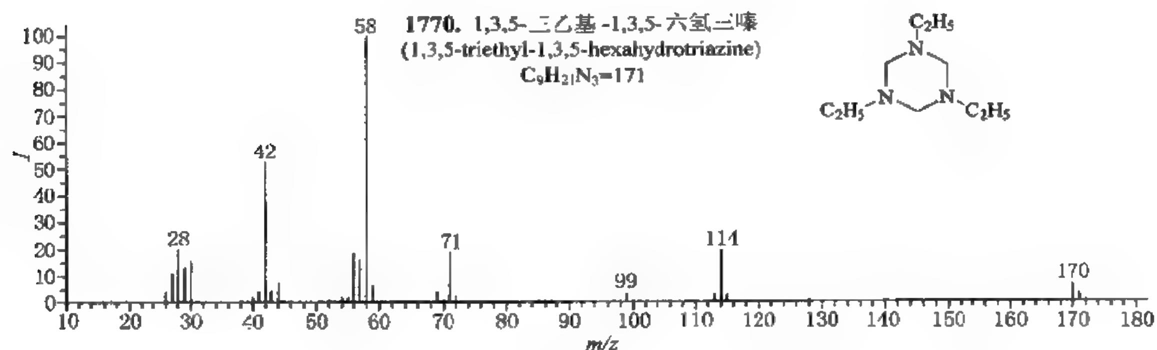



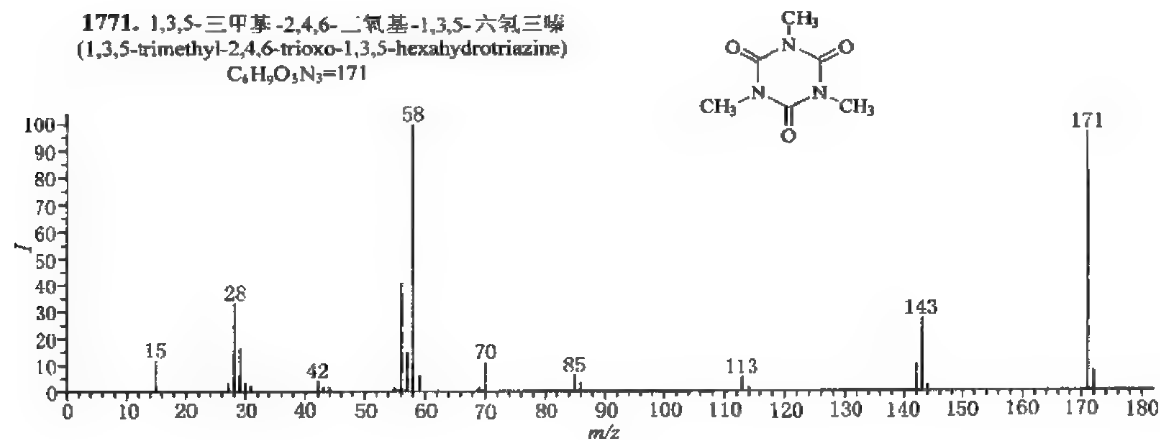
1767. 2,4,6-三甲氧基-1,3,5-三嗪
(2,4,6-trimethoxy-1,3,5-triazine)
$C_6H_9O_3N_3$=171
$CH_3O$ N $OCH_3$ N N $OCH_3$
15 28 42 58 70 83 98 111 126 141 156 171
I
m/z

1768. 3-氨基-5,6-二甲基-1,2,4-三嗪
(3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazine)
$C_5H_8N_4$=124
$CH_3$ N $NH_2$ N $CH_3$ N
43 54 96 124
I
m/z



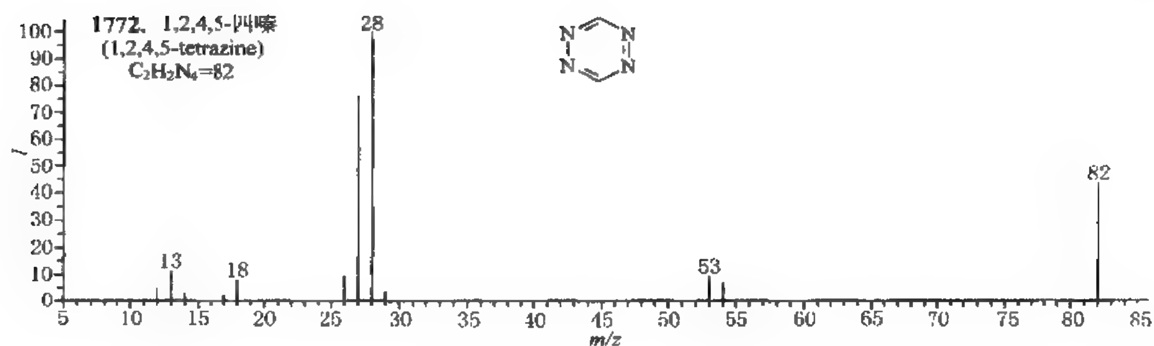



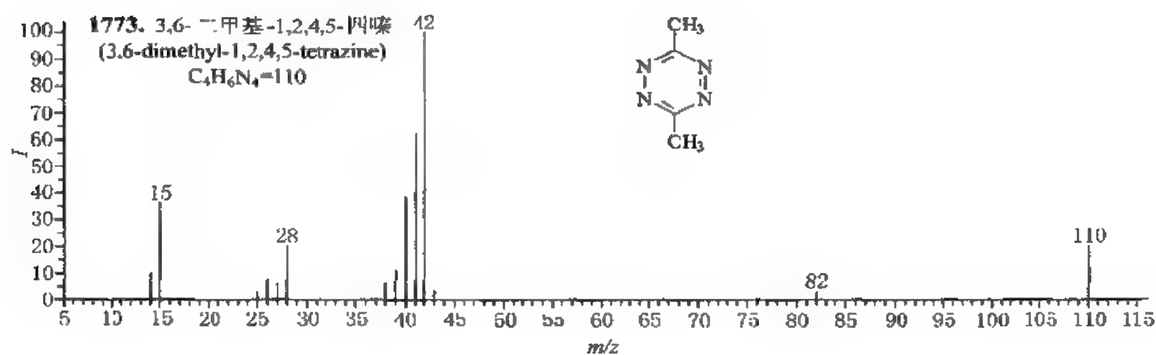

## 十八、四 嗪 类

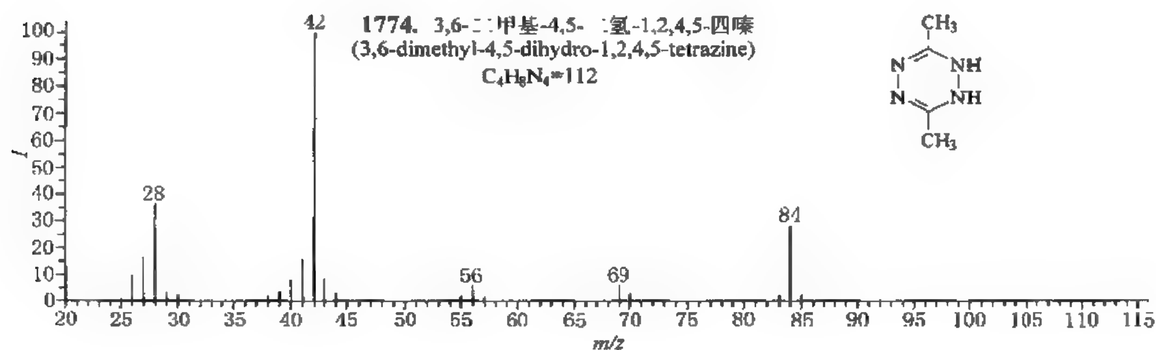
(1) 四嗪 (1772～1774) 的氮原子上无取代时，特征离子是 $M-N_2$。

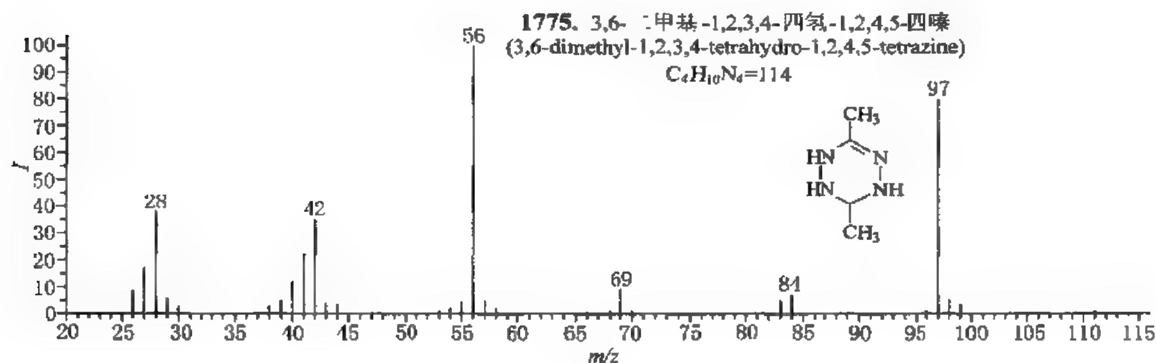
(2) 3,6-二甲基四氢四嗪 (1775) 有特征离子 $CH_3-C\langle^{N^{+\cdot}}_{NH}$ ，没有 RDA 裂解出现。

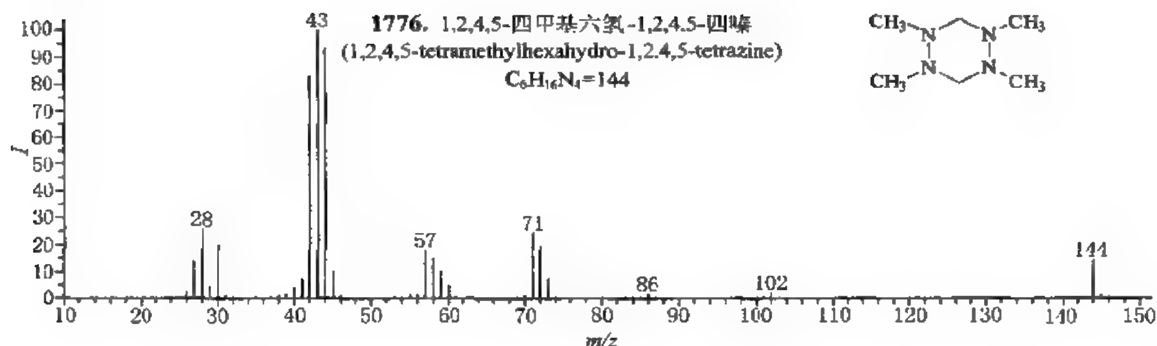
(3) 四甲基六氢四嗪 (1776) 有特征离子 $CH_3\overset{+}{N}HCH_2$ 和 $CH_3\overset{+\cdot}{N}CH_2$。


1772. 1,2,4,5-四嗪
(1,2,4,5-tetrazine)
$C_2H_2N_4$=82
28
82
13
18
53
I
m/z


1773. 3,6-二甲基-1,2,4,5-四嗪
(3,6-dimethyl-1,2,4,5-tetrazine)
$C_4H_6N_4$=110
42
15
28
110
82
I
m/z


1774. 3,6-二甲基-4,5-二氢-1,2,4,5-四嗪
(3,6-dimethyl-4,5-dihydro-1,2,4,5-tetrazine)
$C_4H_8N_4$=112
42
28
84
56
69
I
m/z


1775. 3,6-二甲基-1,2,3,4-四氢-1,2,4,5-四嗪
(3,6-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-1,2,4,5-tetrazine)
$C_4H_{10}N_4$=114
56
97
28
42
69
84
I
m/z




## 十九、嘌 呤 类

(1) 嘌呤 (1777) 本身的裂解途径是 M－CHN－CHN。

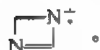
(2) 甲基嘌呤类 (1778～1780) 的裂解途径是 M－CHN－CHN 和 M－$CH_3CN$－CHN。

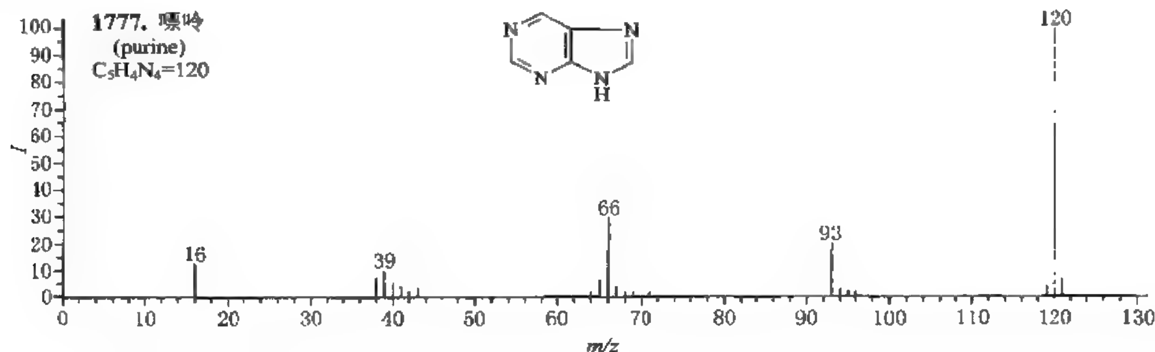
(3) 腺嘌呤 (1781，1782) 的裂解是 M－CNH－CHN 和 M－$CH_3CN$－CNH。

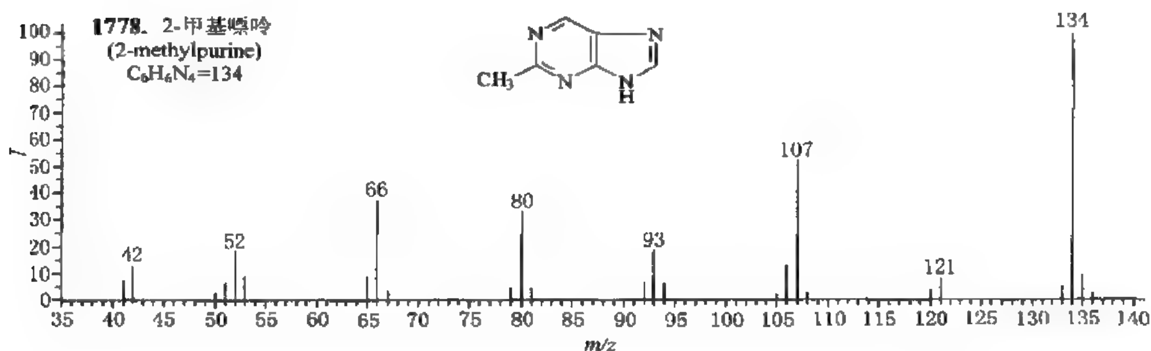
(4) 羟基嘌呤 (1783，1784) 的裂解途径是 M－CHN－CO－CHN。

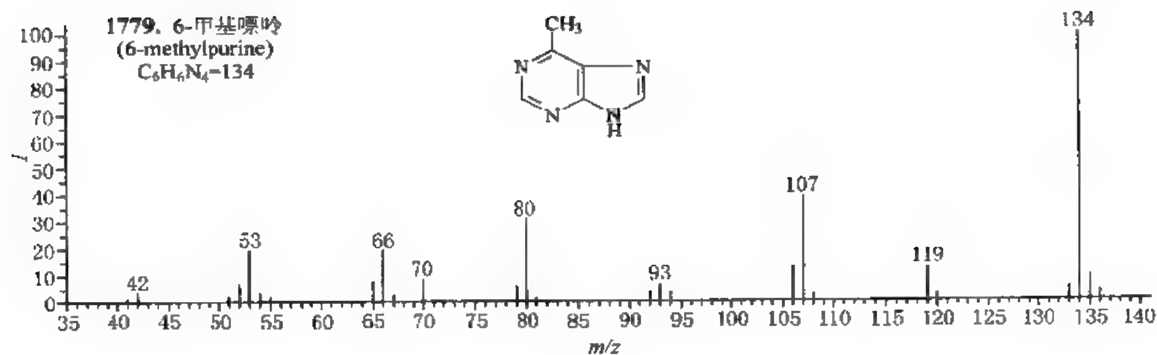
(5) 甲氧基嘌呤 (1785) 有 M－CHO，M－$OCH_3$ 和 M－$CH_2O$－CHN－CHN 的裂解。

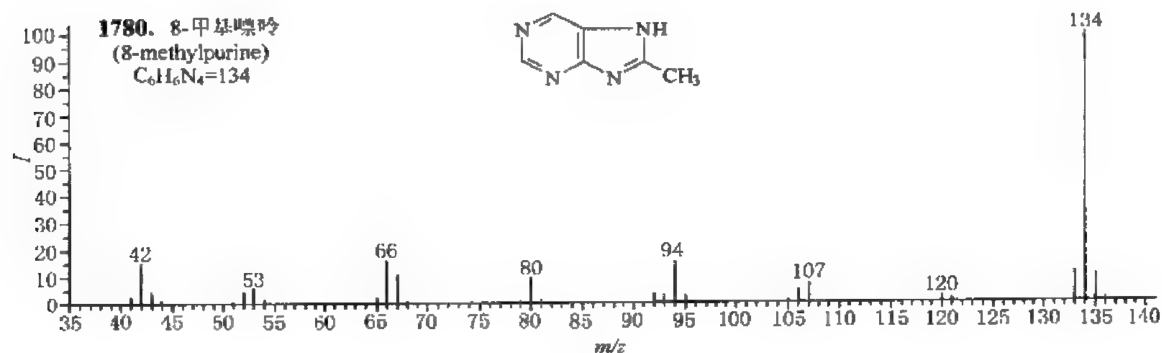
(6) 氧基嘌呤 (1786，1788) 的裂解途径是 M－CHN－CO－CHN 或 M－CO－CHN－CHN。

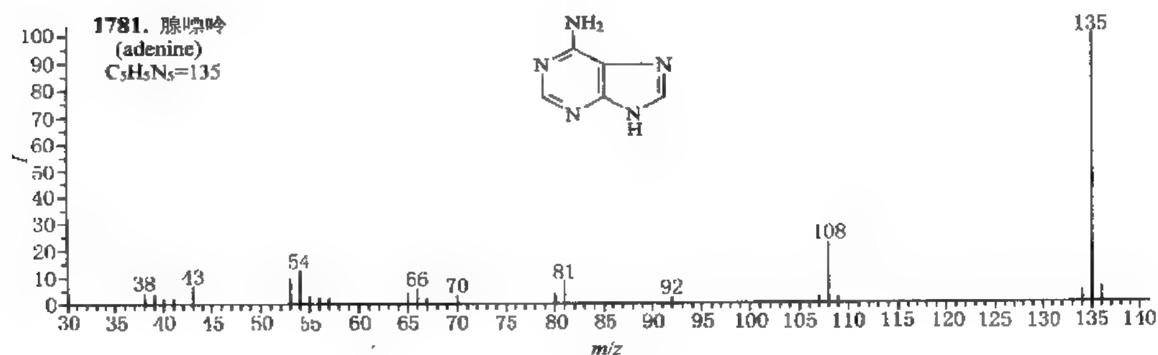
(7) 黄嘌呤类 (1789～1796) 的主要离子是 M－HOCN 和 $m/z$ 54，后者的结构可能是 。

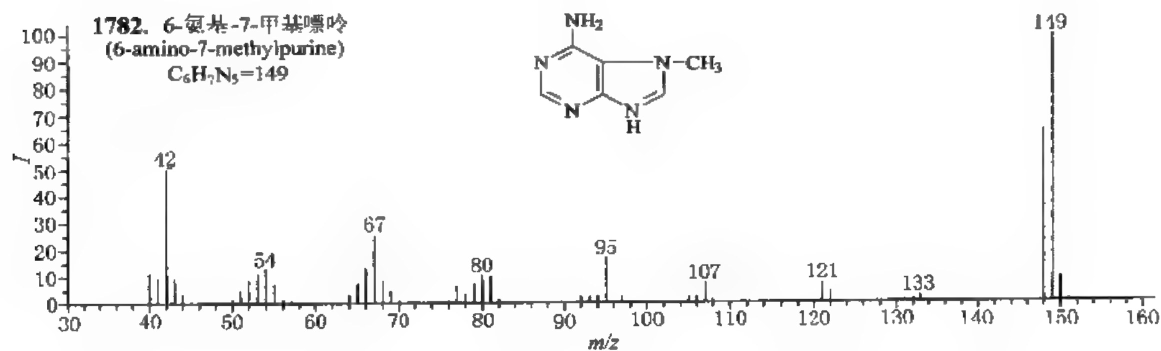


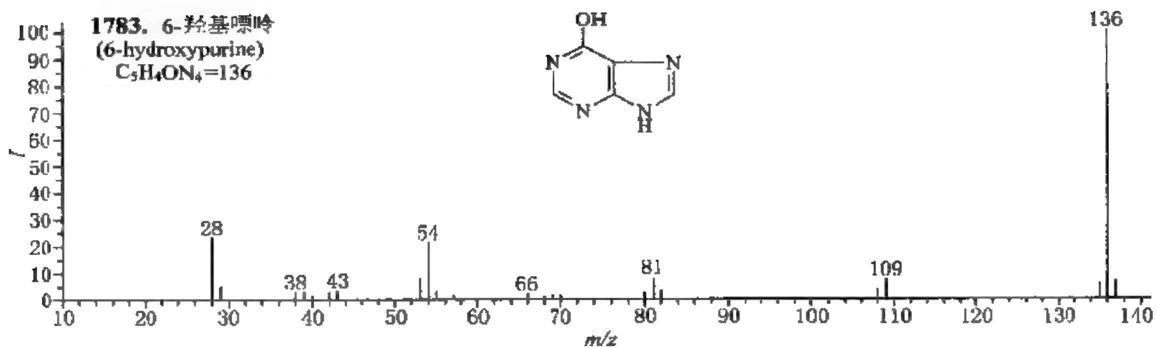



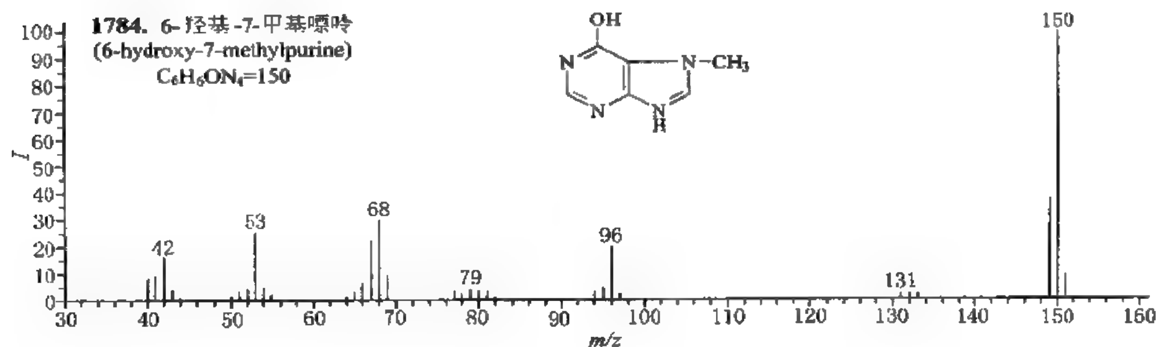

1779. 6-甲基嘌呤
(6-methylpurine)
$C_6H_6N_4$=134
CH₃
N
N
N
N
H
134
107
80
53
66
70
42
93
119
I
m/z

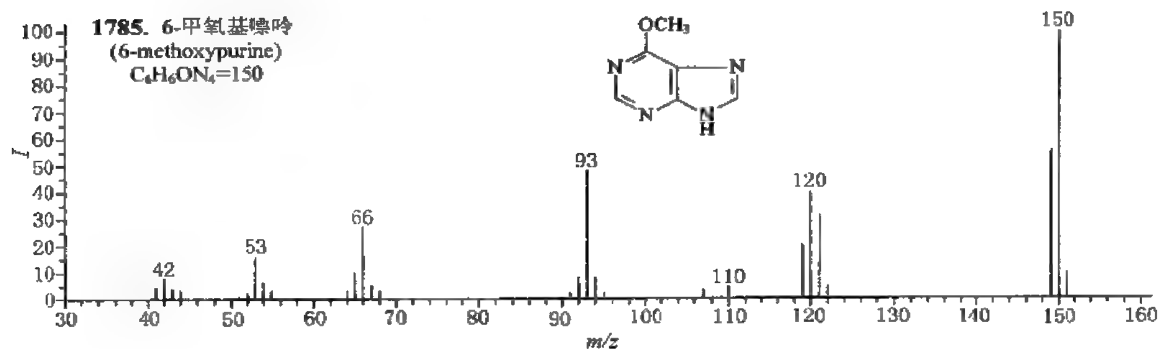

1780. 8-甲基嘌呤
(8-methylpurine)
$C_6H_6N_4$=134
NH
CH₃
134
94
66
42
80
53
107
120
I
m/z

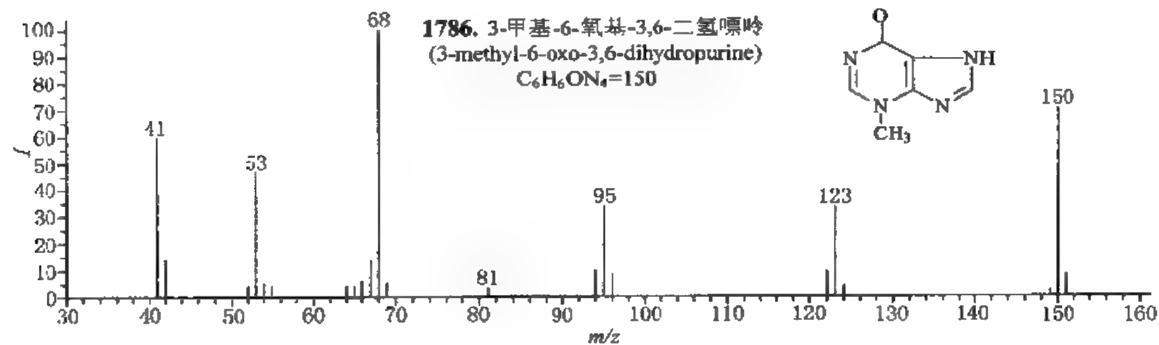

1781. 腺嘌呤
(adenine)
$C_5H_5N_5$=135
NH₂
135
108
54
81
66
43
38
70
92
I
m/z

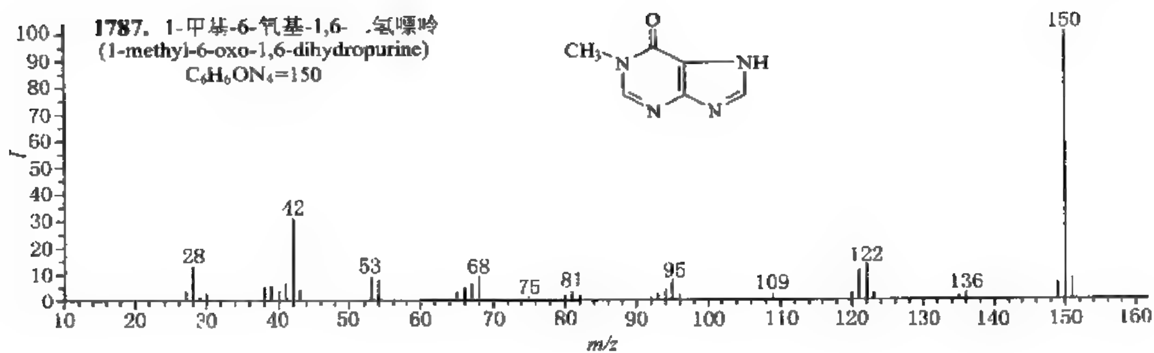

1782. 6-氨基-7-甲基嘌呤
(6-amino-7-methylpurine)
$C_6H_7N_5$=149
NH₂
N—CH₃
149
42
67
54
80
95
107
121
133
I
m/z


1783. 6-羟基嘌呤
(6-hydroxypurine)
$C_5H_4ON_4$=136
OH
N
N
N
H
I
m/z
136
28
54
38
43
66
81
109

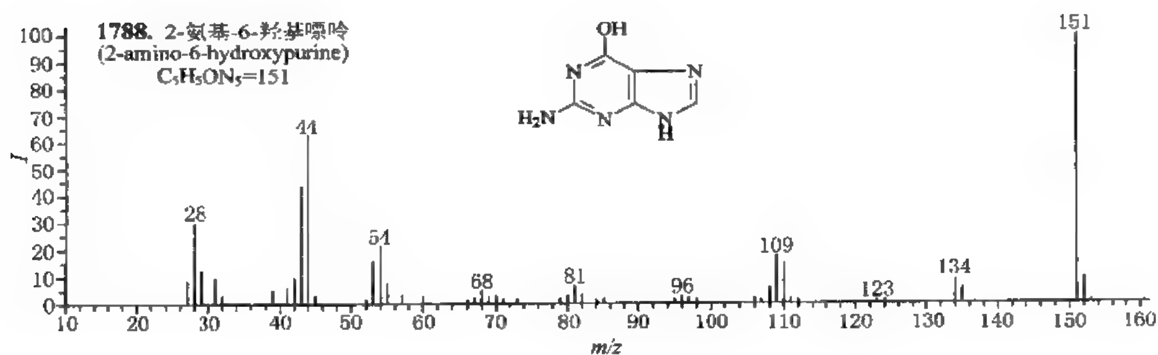

1784. 6-羟基-7-甲基嘌呤
(6-hydroxy-7-methylpurine)
$C_6H_6ON_4$=150
OH
N—CH₃
I
m/z
150
42
53
68
79
96
131


1785. 6-甲氧基嘌呤
(6-methoxypurine)
$C_6H_6ON_4$=150
OCH₃
I
m/z
150
42
53
66
93
110
120

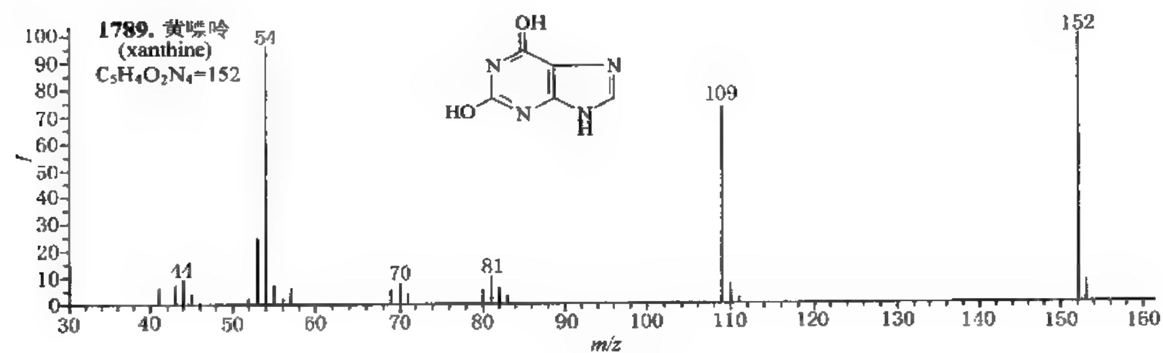

1786. 3-甲基-6-氧基-3,6-二氢嘌呤
(3-methyl-6-oxo-3,6-dihydropurine)
$C_6H_6ON_4$=150
O
NH
CH₃
I
m/z
68
41
53
81
95
123
150



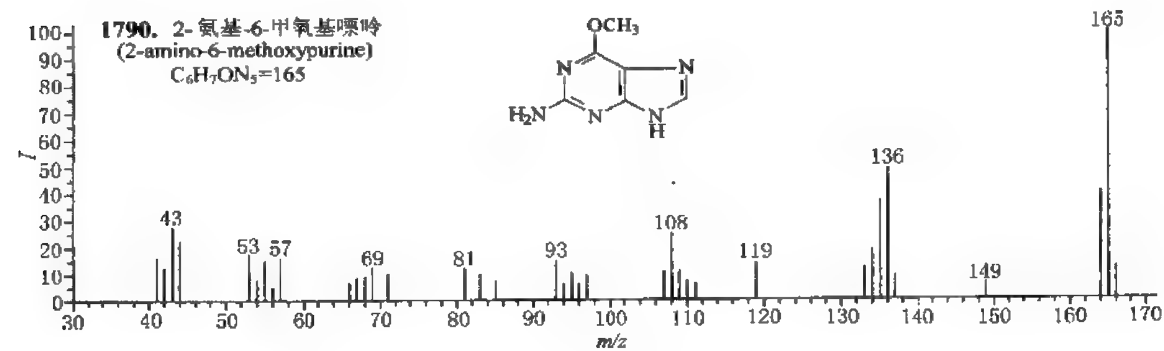
1787. 1-甲基-6-氧基-1,6-二氢嘌呤
(1-methyl-6-oxo-1,6-dihydropurine)
$C_6H_6ON_4$=150
O
$CH_3$
N
NH
N
N
I
m/z
150
122
136
109
96
81
75
68
53
42
28

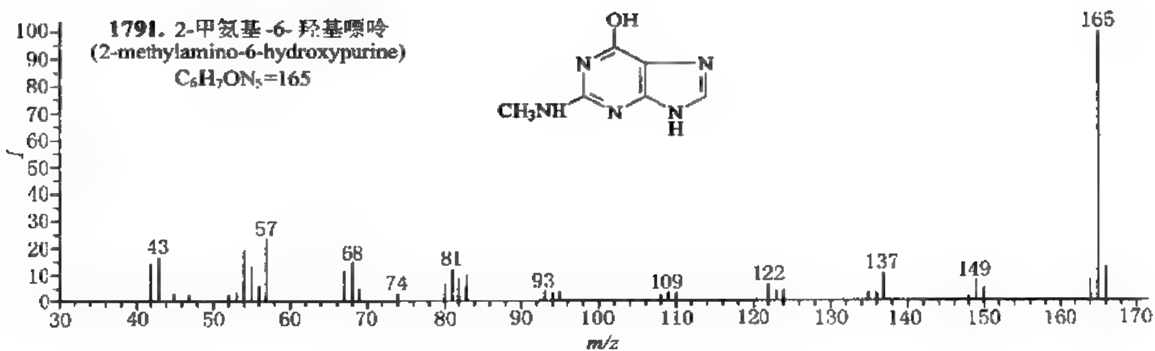
1788. 2-氨基-6-羟基嘌呤
(2-amino-6-hydroxypurine)
$C_5H_5ON_5$=151
OH
N
N
$H_2N$
N
N
H
I
m/z
151
134
123
109
96
81
68
54
44
28

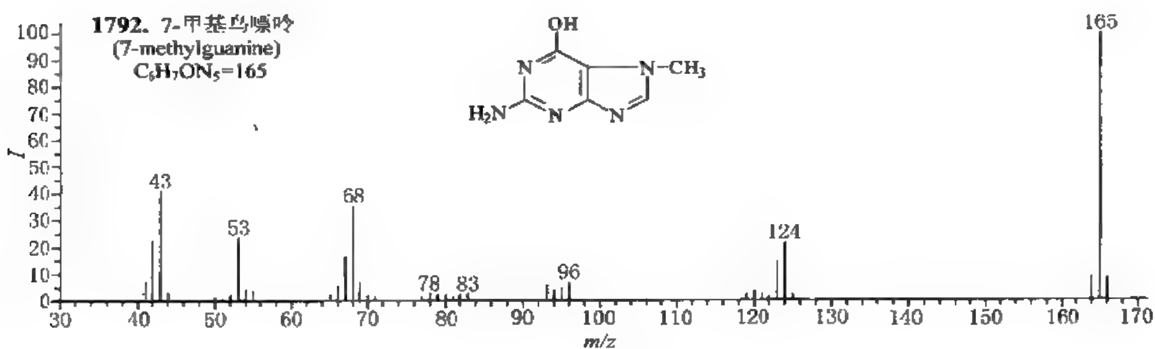



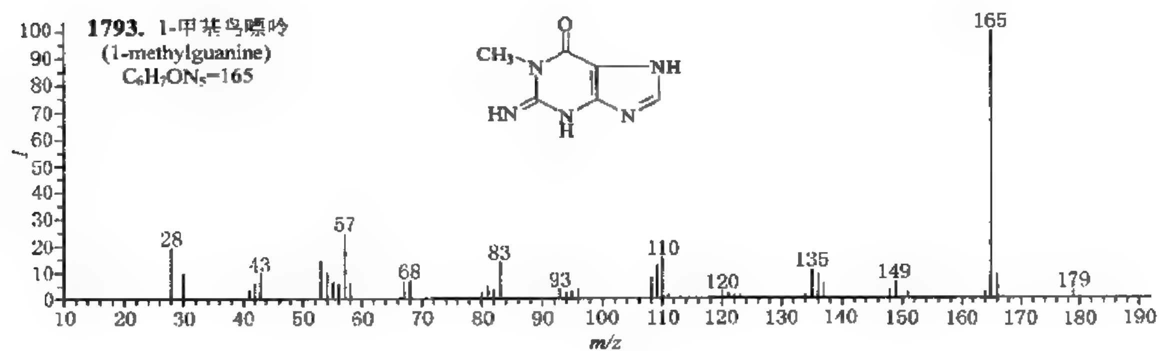
1789. 黄嘌呤
(xanthine)
$C_5H_4O_2N_4$=152
OH
N
N
HO
N
N
H
I
m/z
152
109
81
70
54
44

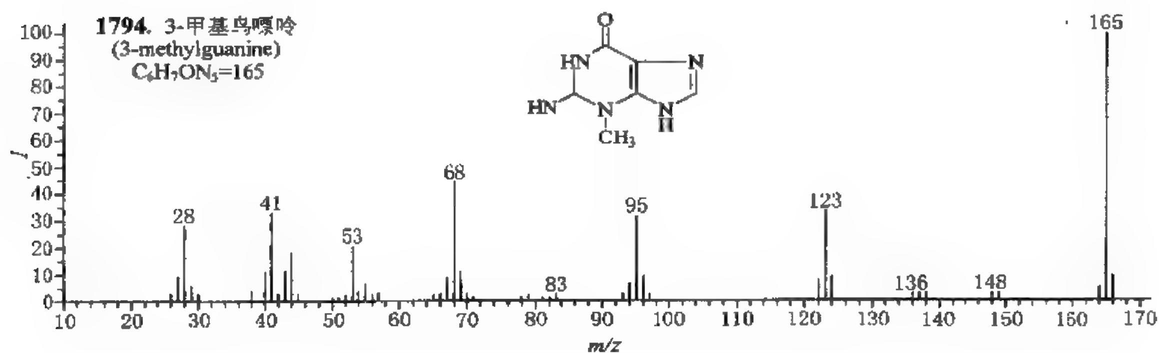



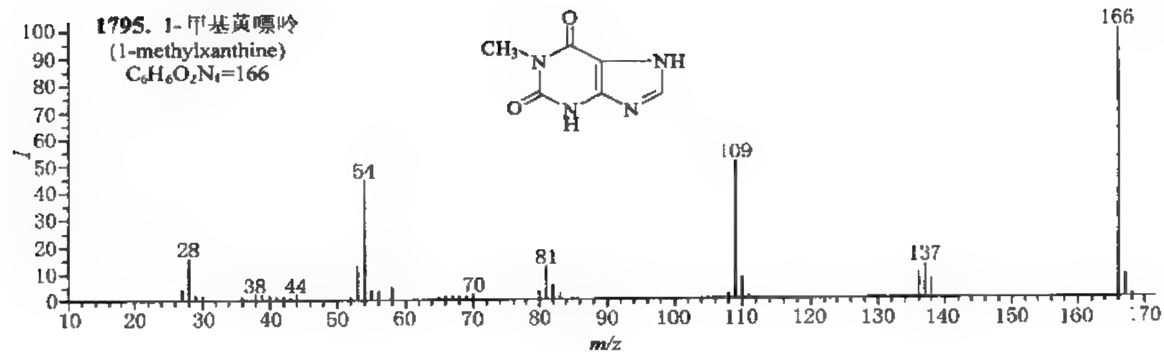
1790. 2-氨基-6-甲氧基嘌呤
(2-amino-6-methoxypurine)
$C_6H_7ON_5$=165
$OCH_3$
N
N
$H_2N$
N
N
H
I
m/z
165
149
136
119
108
93
81
69
57
53
43

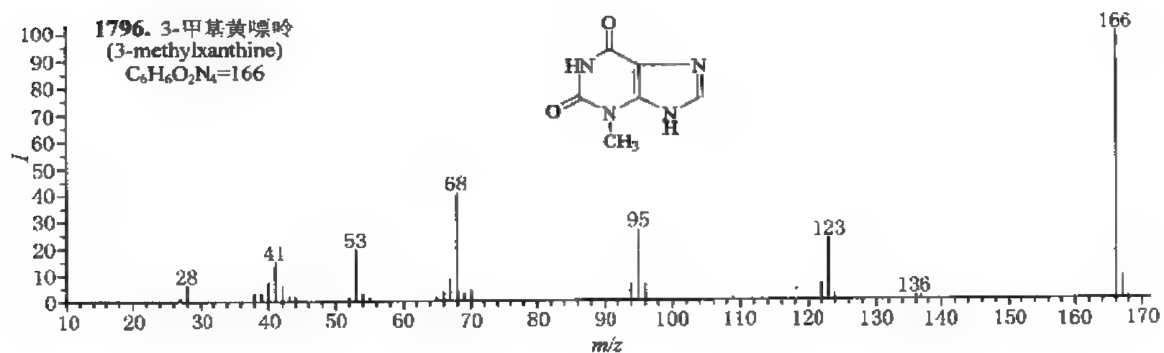

1791. 2-甲氨基-6-羟基嘌呤
(2-methylamino-6-hydroxypurine)
$C_6H_7ON_5$=165
OH
N
N
CH3NH
N
N
H
165
57
43
68
81
74
93
109
122
137
149
I
m/z


1792. 7-甲基鸟嘌呤
(7-methylguanine)
$C_6H_7ON_5$=165
OH
N
N-CH3
H2N
N
N
165
43
68
53
124
78
83
96
I
m/z


1793. 1-甲基鸟嘌呤
(1-methylguanine)
$C_6H_7ON_5$=165
O
CH3
N
NH
HN
N
H
N
165
28
57
43
68
83
93
110
120
135
149
179
I
m/z


1794. 3-甲基鸟嘌呤
(3-methylguanine)
$C_6H_7ON_5$=165
O
HN
N
HN
N
CH3
N
H
165
68
28
41
53
95
123
83
136
148
I
m/z


1795. 1-甲基黄嘌呤
(1-methylxanthine)
$C_6H_6O_2N_4$=166
I
m/z
166
109
54
28
81
137
38
44
70

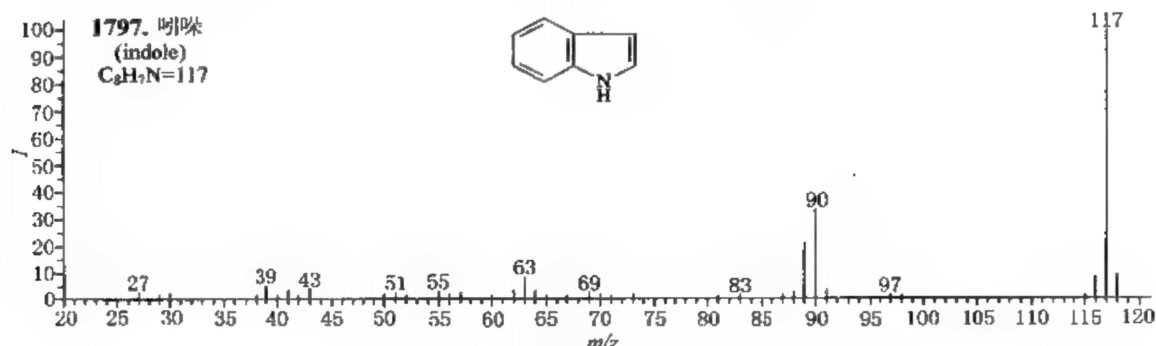

1796. 3-甲基黄嘌呤
(3-methylxanthine)
$C_6H_6O_2N_4$=166
I
m/z
166
68
95
123
53
41
28
136

# 第十二章　吲哚、喹啉和异喹啉类

## 第一节　吲　哚　类

### 一、简单吲哚类

（1）吲哚（1797）本身的裂解途径是 M－CHN－H－$C_2H_2$。



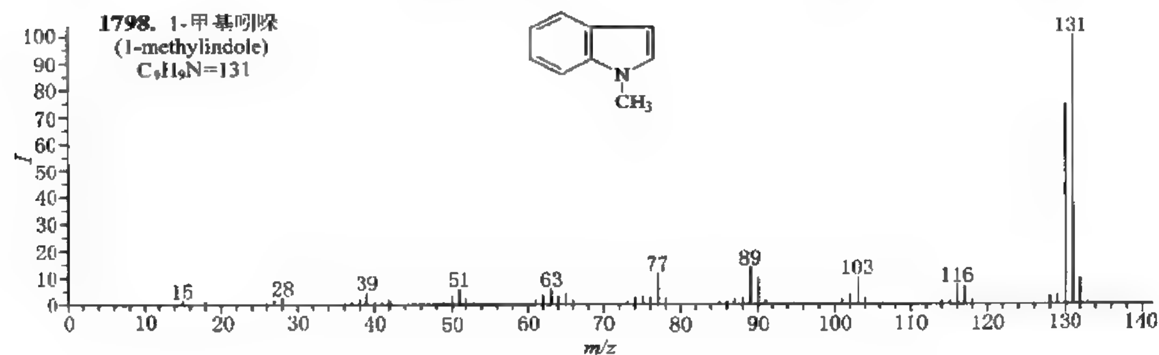

（2）甲基吲哚类化合物（1798～1804）的裂解途径是 M－H－CHN－$C_2H_2$－$C_2H_2$ 和 M－$CH_3CN$－H－$C_2H_2$－$C_2H_2$。二甲基吲哚类化合物（1805～1811）的裂解途径是 M－$CH_3$－CHN－$C_2H_2$－$C_2H_2$，M－H 离子也很强。

（3）羟基吲哚（1812，1813）有两条裂解途径，即 M－CO－CHN 和 M－CO－H－CHN－$C_2H_2$。

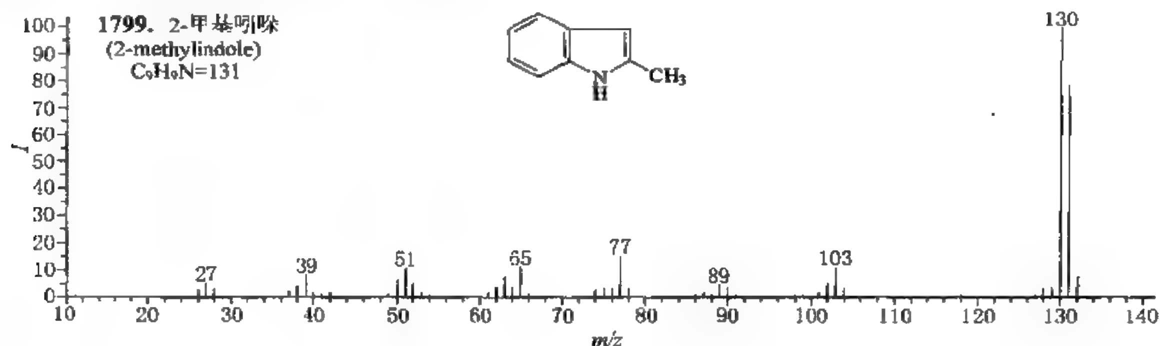
（4）*N*-甲氧基吲哚（1814）有三条裂解途径，即M－$CH_3$，M－$CH_2O$－CHN和M－$OCH_3$－CHN－$C_2H_2$，其他位置取代的甲氧基吲哚（1815～1818），一般有两条裂解途径，即 M－$CH_3$－CO－CHN－$C_2H_2$ 和 M－$OCH_3$－CHN－$C_2H_2$。

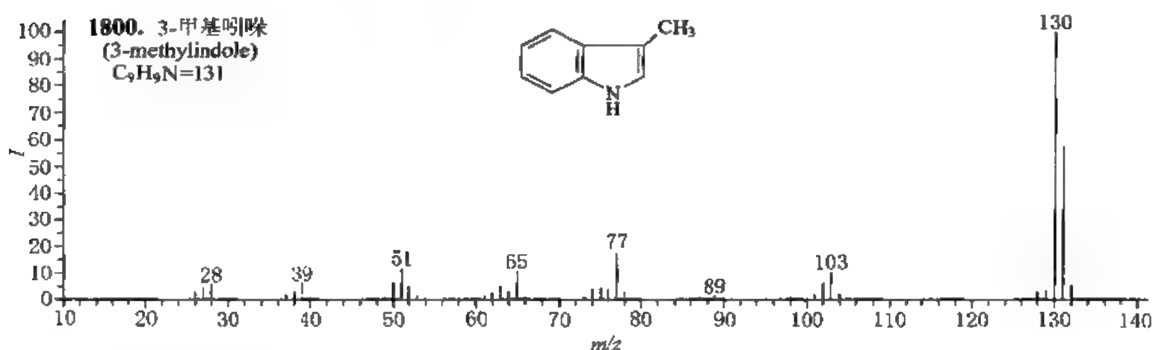
（5）羟基和甲基二取代的吲哚（1819），主要裂解途径是 M－H－CO－CHN－$C_2H_2$－$C_2H_2$。

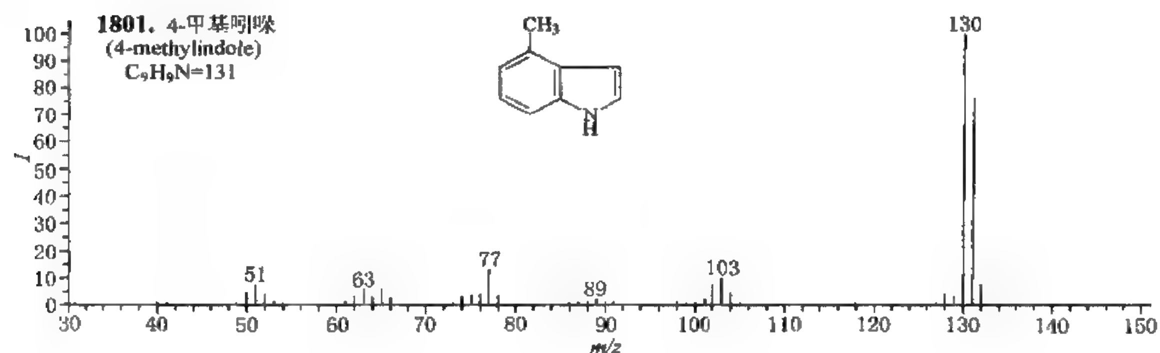
（6）一氯、一溴取代的吲哚（1820～1822），主要裂解途径是 M－X－CHN－$C_2H_2$。

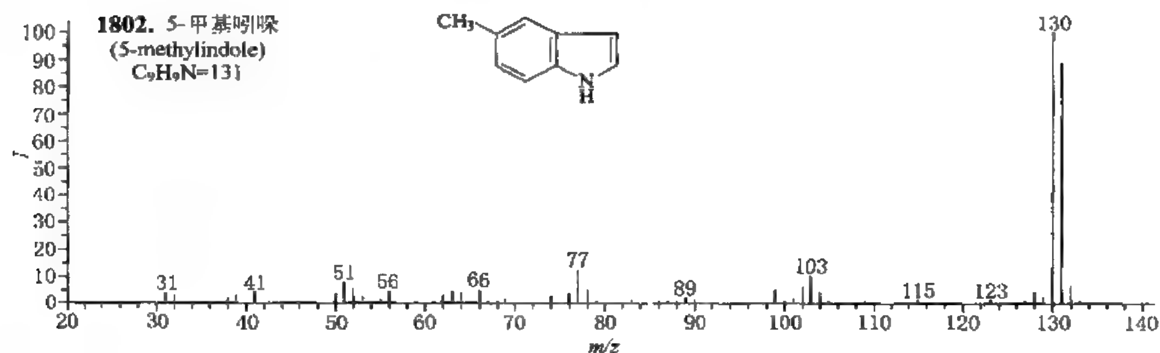


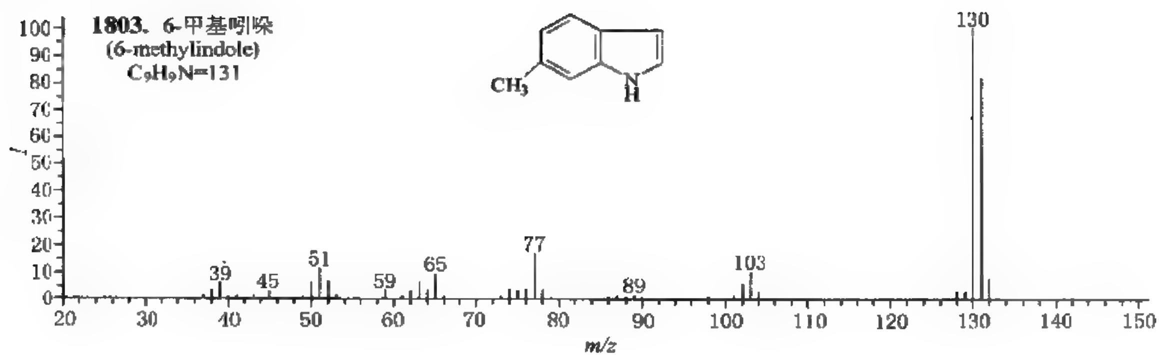
（7）二氢吲哚（1823）本身的裂解途径是 $M-H-CHN-C_2H_2-C_2H_2$，甲基二氢吲哚（1824）有两条裂解途径，即 $M-C_2H_4-CHN-C_2H_2$ 和 $M-C_2H_5-CHN-C_2H_2$。二甲基二氢吲哚（1825）的主要裂解是 $M-CH_3-CH_3$。



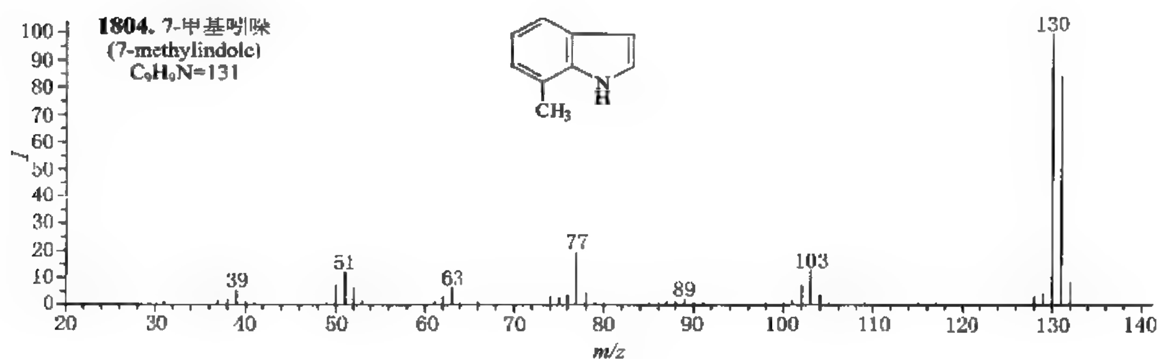



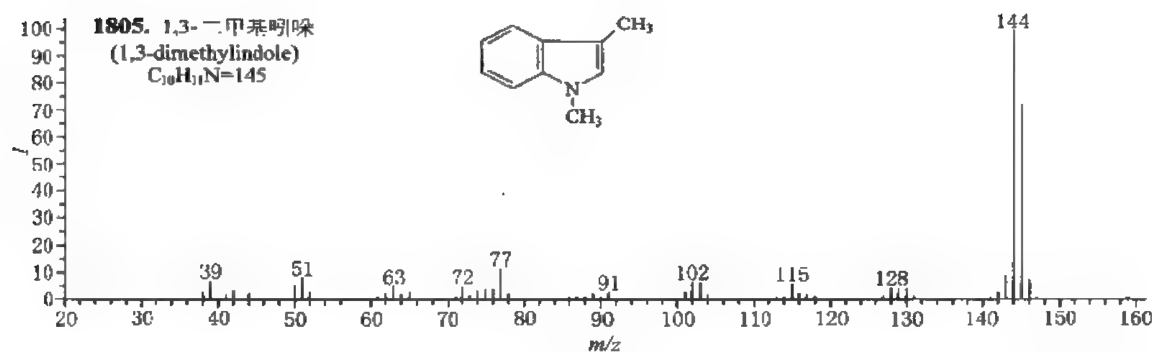





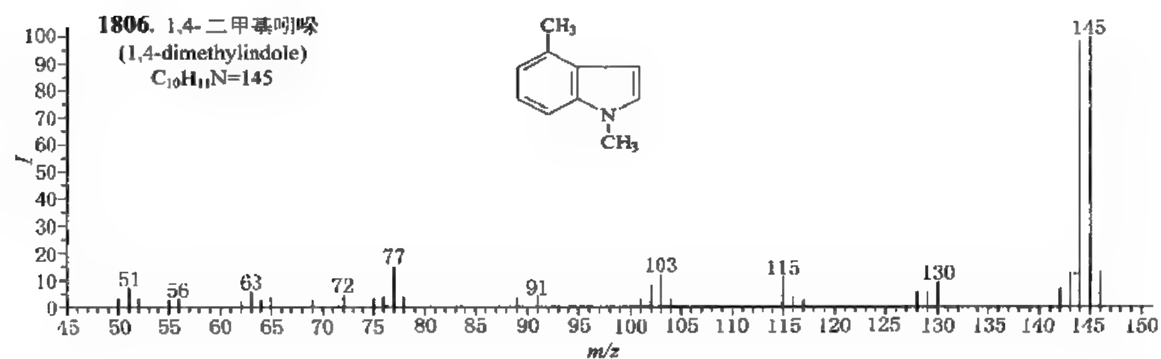
1803. 6-甲基吲哚
(6-methylindole)
$C_9H_9N$=131
CH3
N
H
I
m/z
130
103
77
65
59
51
45
39
89

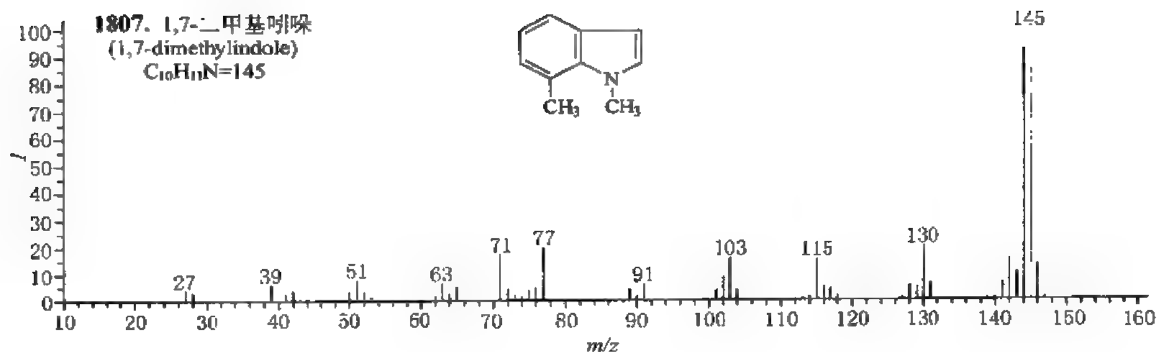
1804. 7-甲基吲哚
(7-methylindole)
$C_9H_9N$=131
N
H
CH3
I
m/z
130
103
89
77
63
51
39

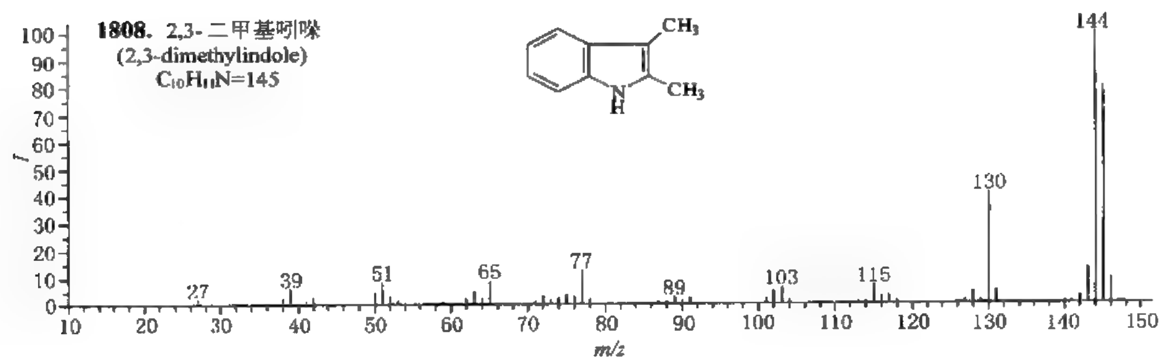



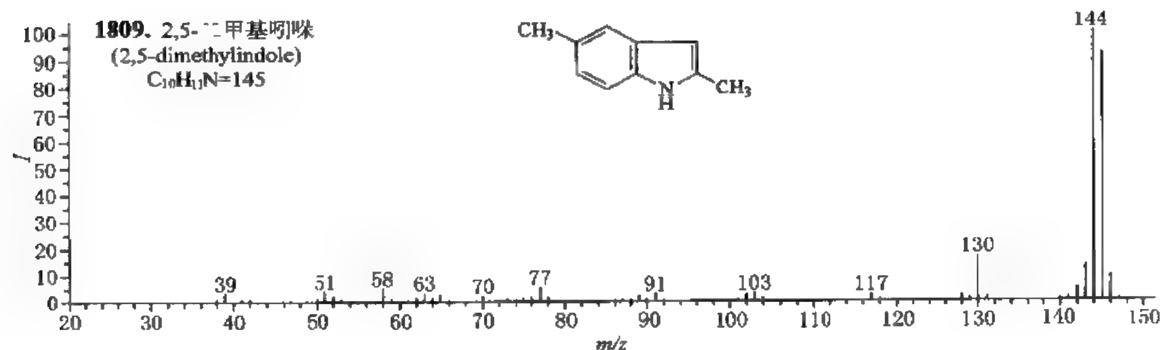
1805. 1,3-二甲基吲哚
(1,3-dimethylindole)
$C_{10}H_{11}N$=145
CH3
N
CH3
I
m/z
144
128
115
102
91
77
72
63
51
39

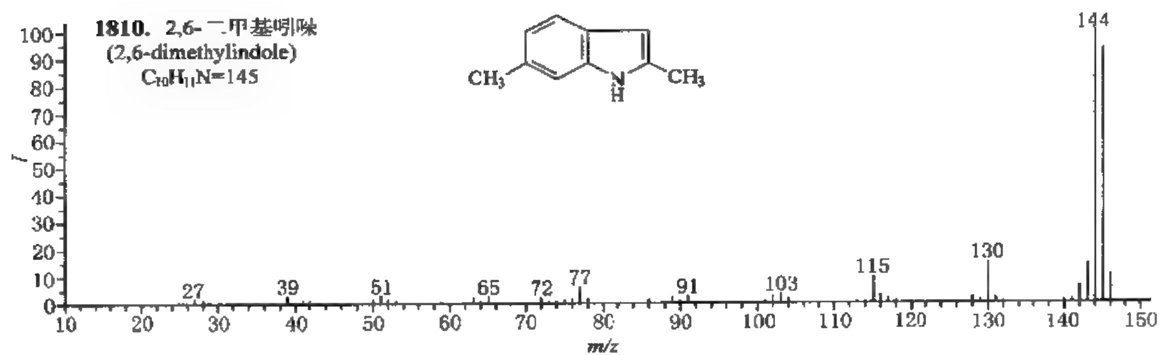



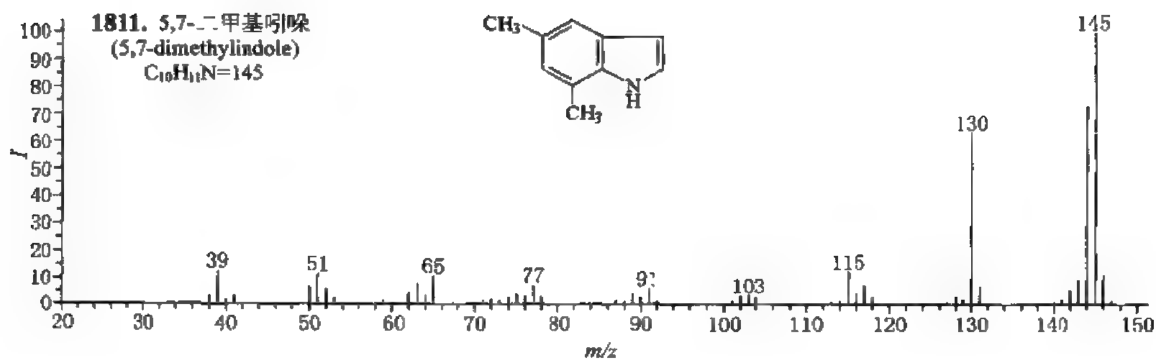
1806. 1,4-二甲基吲哚
(1,4-dimethylindole)
$C_{10}H_{11}N$=145
CH3
N
CH3
I
m/z
145
130
115
103
91
77
72
63
56
51

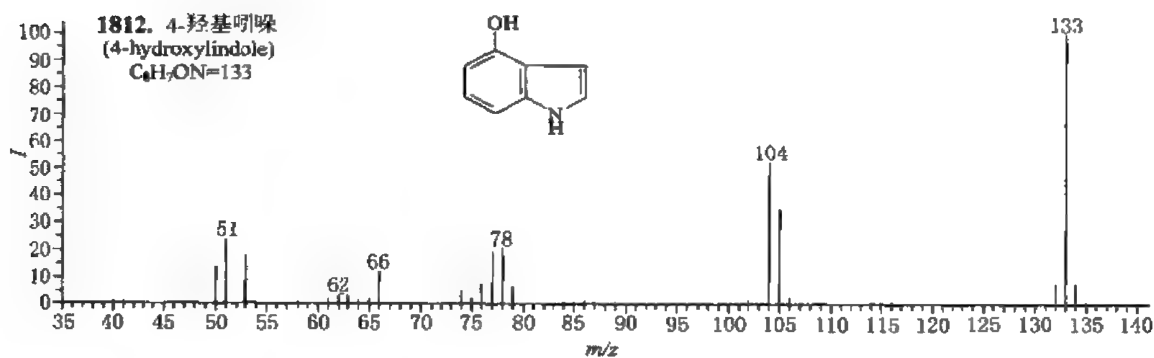

1807. 1,7-二甲基吲哚
(1,7-dimethylindole)
$C_{10}H_{11}N$=145
CH3
CH3
N
145
130
115
103
91
77
71
63
51
39
27
m/z

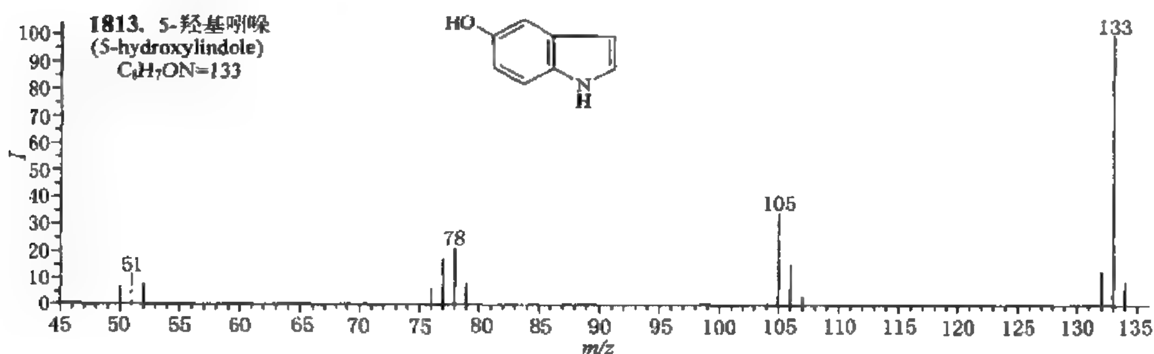

1808. 2,3-二甲基吲哚
(2,3-dimethylindole)
$C_{10}H_{11}N$=145
CH3
CH3
N
H
144
130
115
103
89
77
65
51
39
27
m/z

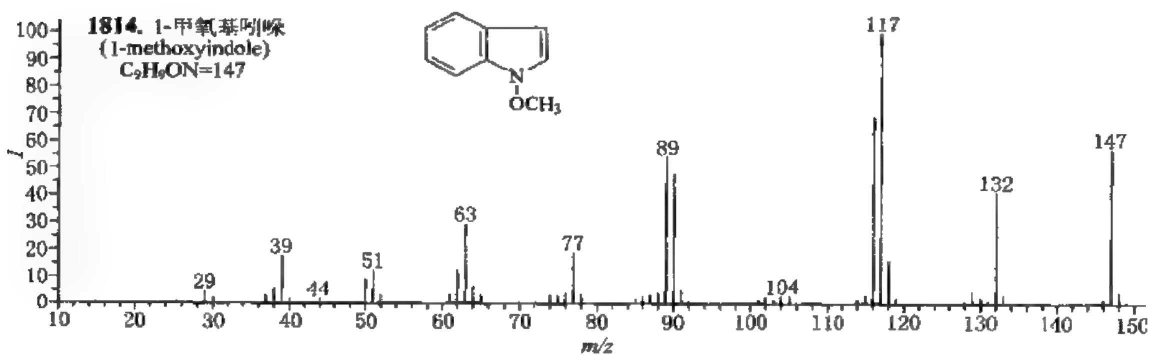

1809. 2,5-二甲基吲哚
(2,5-dimethylindole)
$C_{10}H_{11}N$=145
CH3
CH3
N
H
144
130
117
103
91
77
70
63
58
51
39
m/z

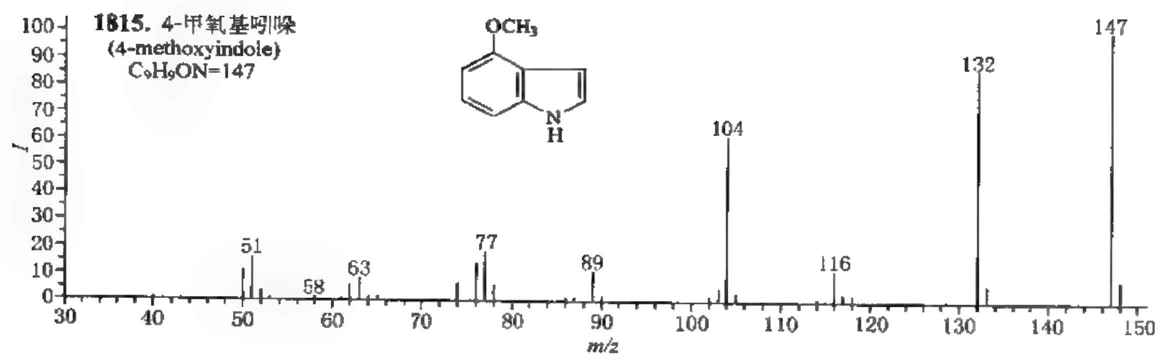

1810. 2,6-二甲基吲哚
(2,6-dimethylindole)
$C_{10}H_{11}N$=145
CH3
CH3
N
H
144
130
115
103
91
77
72
65
51
39
27
m/z

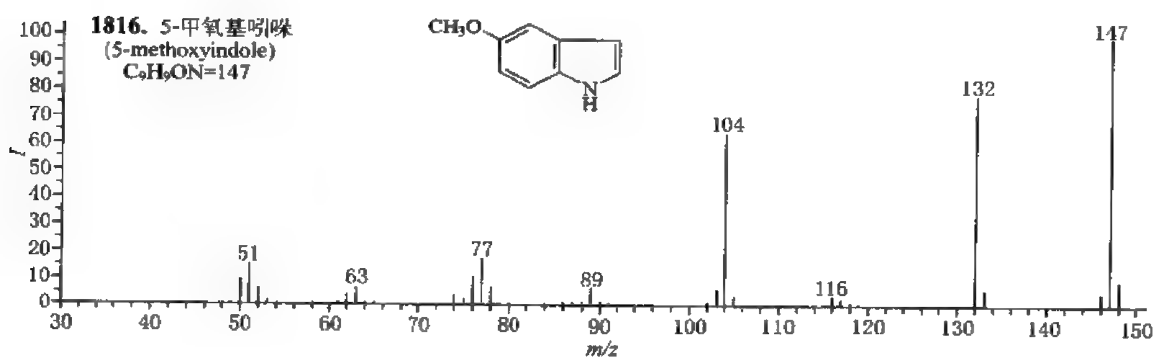

1811. 5,7-二甲基吲哚
(5,7-dimethylindole)
C10H11N=145
CH3
CH3
N
H
145
130
115
103
91
77
65
51
39
m/z
I

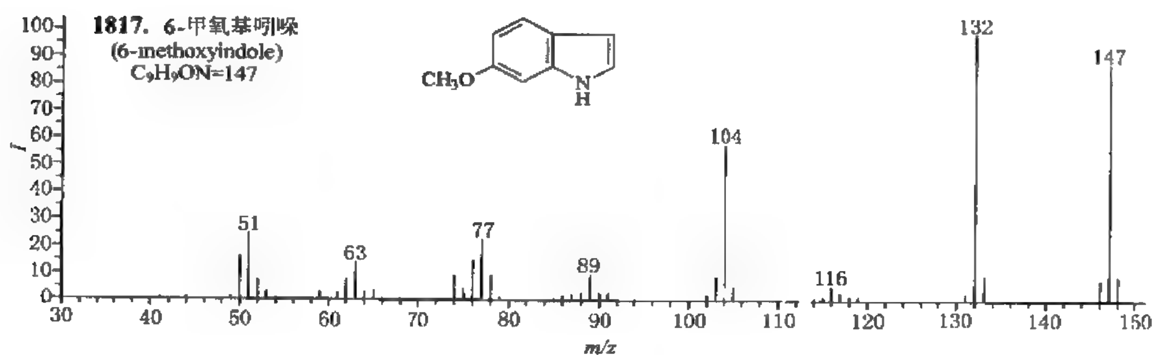

1812. 4-羟基吲哚
(4-hydroxylindole)
C8H7ON=133
OH
N
H
133
104
78
66
62
51
m/z
I

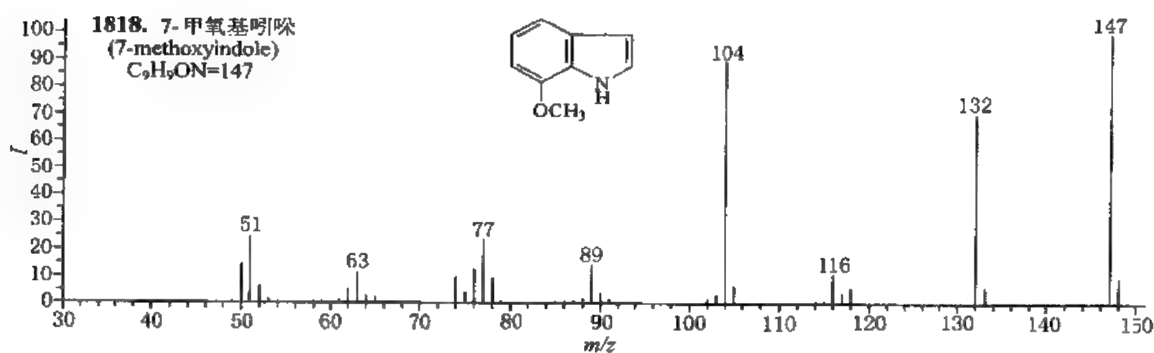

1813. 5-羟基吲哚
(5-hydroxylindole)
C8H7ON=133
HO
N
H
133
105
78
51
m/z
I

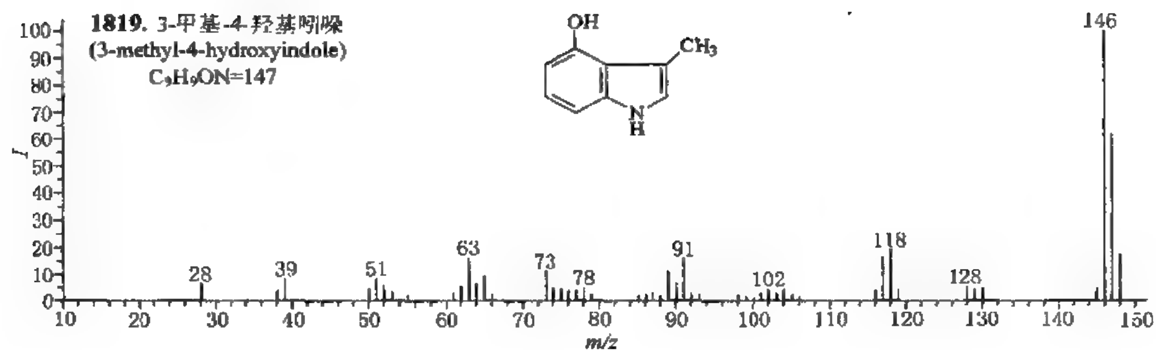

1814. 1-甲氧基吲哚
(1-methoxyindole)
C9H9ON=147
N
OCH3
117
147
132
89
77
63
51
44
39
29
m/z
I

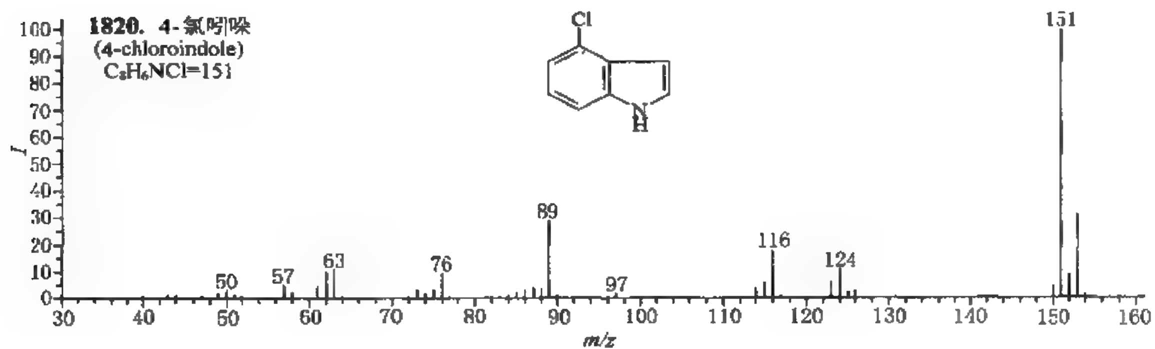

1815. 4-甲氧基吲哚
(4-methoxyindole)
$C_9H_9ON=147$
OCH₃
N
H
I
m/z
147
132
104
116
89
77
63
58
51

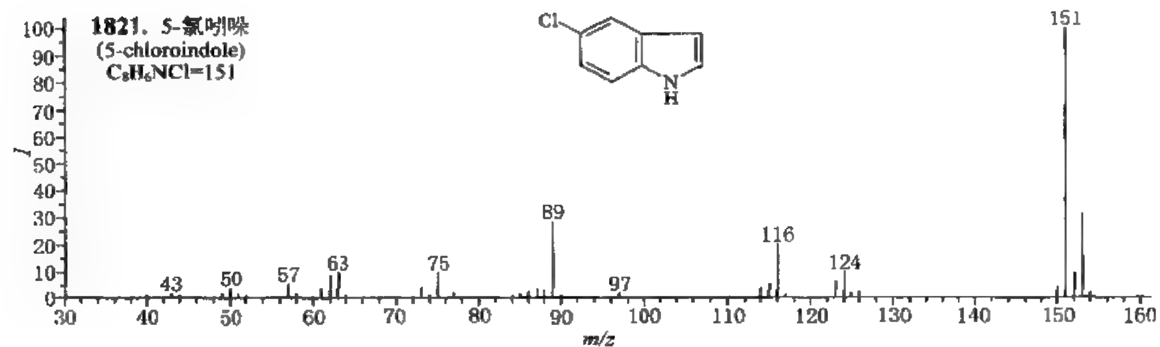

1816. 5-甲氧基吲哚
(5-methoxyindole)
$C_9H_9ON=147$
CH₃O
N
H
I
m/z
147
132
104
116
89
77
63
51

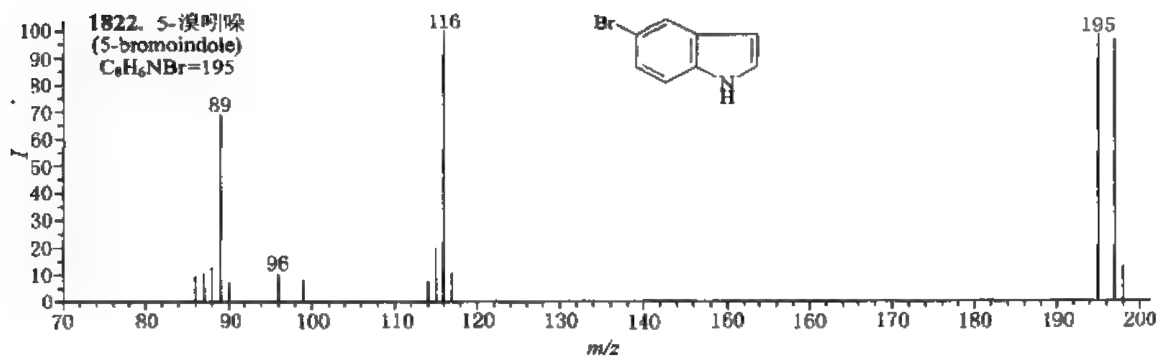

1817. 6-甲氧基吲哚
(6-methoxyindole)
$C_9H_9ON=147$
CH₃O
N
H
I
m/z
132
147
104
116
89
77
63
51

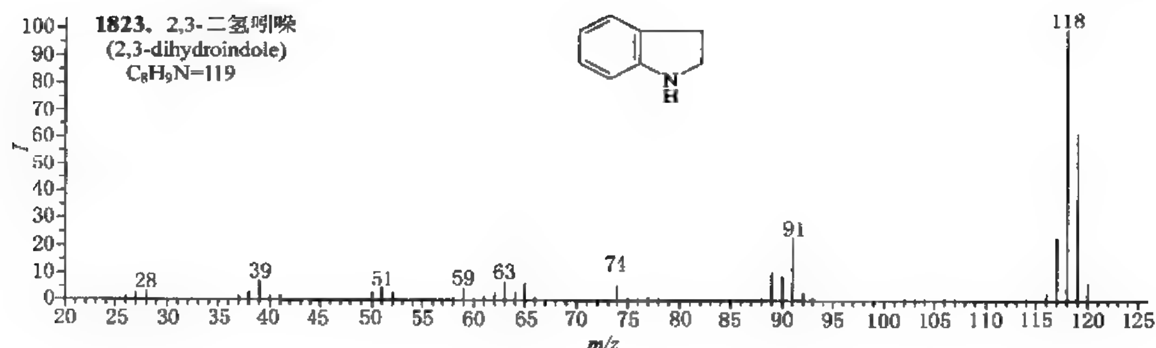

1818. 7-甲氧基吲哚
(7-methoxyindole)
$C_9H_9ON=147$
OCH₃
N
H
I
m/z
147
104
132
116
89
77
63
51

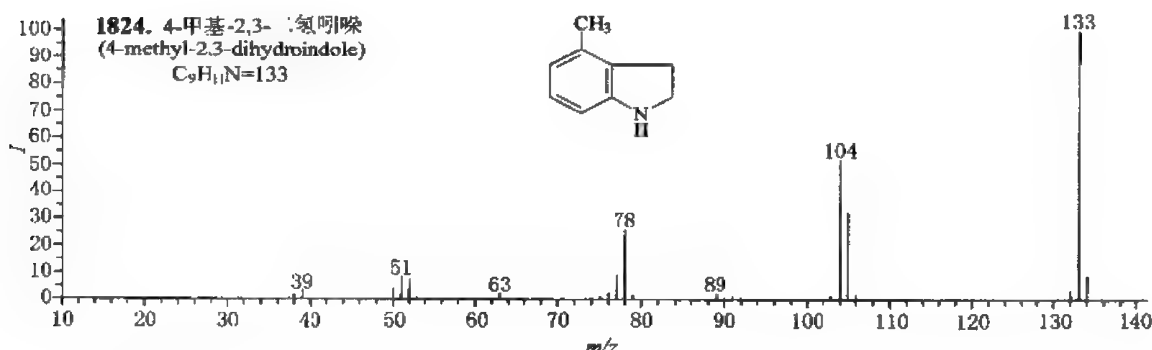

1819. 3-甲基-4-羟基吲哚
(3-methyl-4-hydroxyindole)
C₉H₉ON=147
OH
CH₃
N
H
146
118
128
102
91
78
73
63
51
39
28
I
m/z

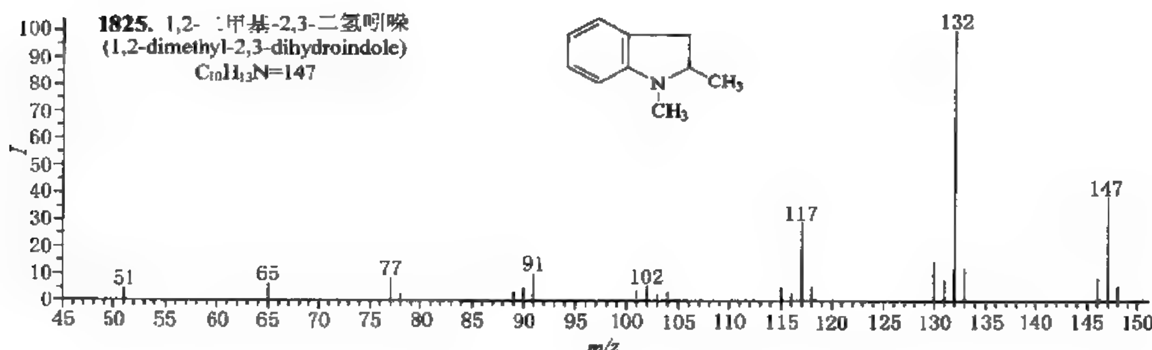

1820. 4-氯吲哚
(4-chloroindole)
C₈H₆NCl=151
Cl
N
H
151
124
116
97
89
76
63
57
50
I
m/z


1821. 5-氯吲哚
(5-chloroindole)
C₈H₆NCl=151
Cl
N
H
151
124
116
97
89
75
63
57
50
43
I
m/z


1822. 5-溴吲哚
(5-bromoindole)
C₈H₆NBr=195
Br
N
H
195
116
96
89
I
m/z



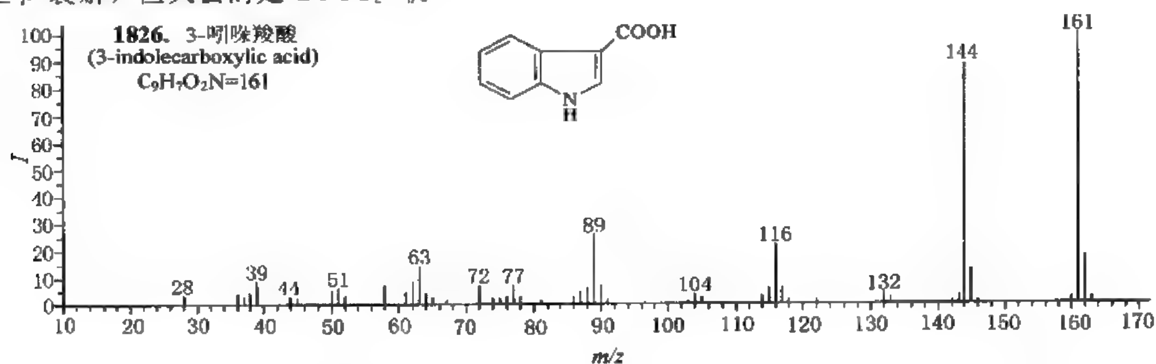

## 二、3-吲哚羧酸及其酯类

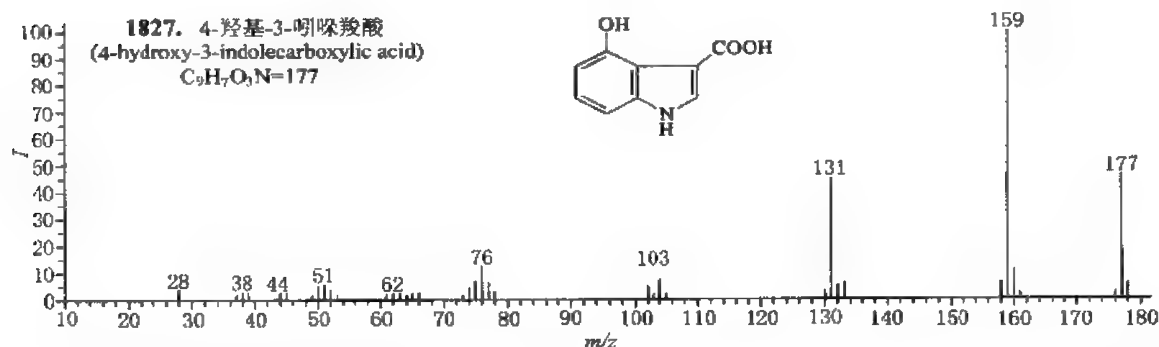
（1）3-吲哚羧酸（1826）的裂解途径是 M—OH—CO—CHN—$C_2H_2$。

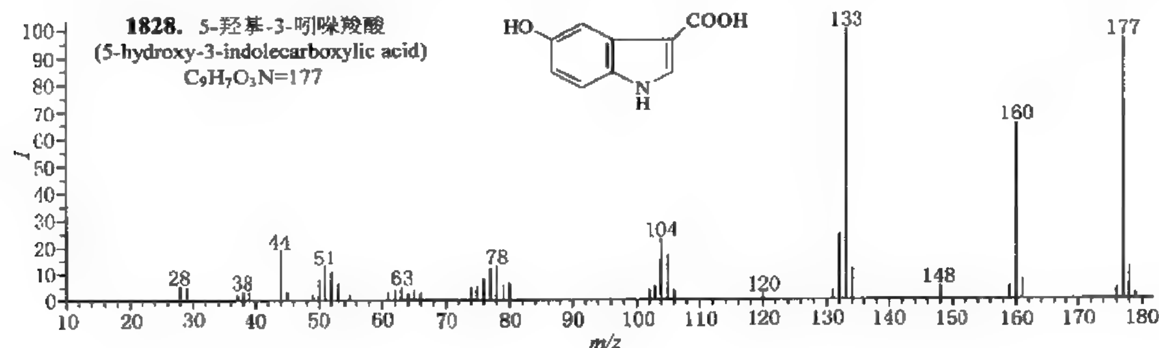
（2）4-羟基-3-吲哚羧酸（1827）的裂解途径是 M—$H_2O$—CO—CO—$C_2H_2$，5-羟基-3-吲哚羧酸（1828）的裂解途径则是 M—OH—CHN—CO—CO—$C_2H_2$ 和 M—OH—CO—CO—$C_2H_2$—$C_2H_2$。

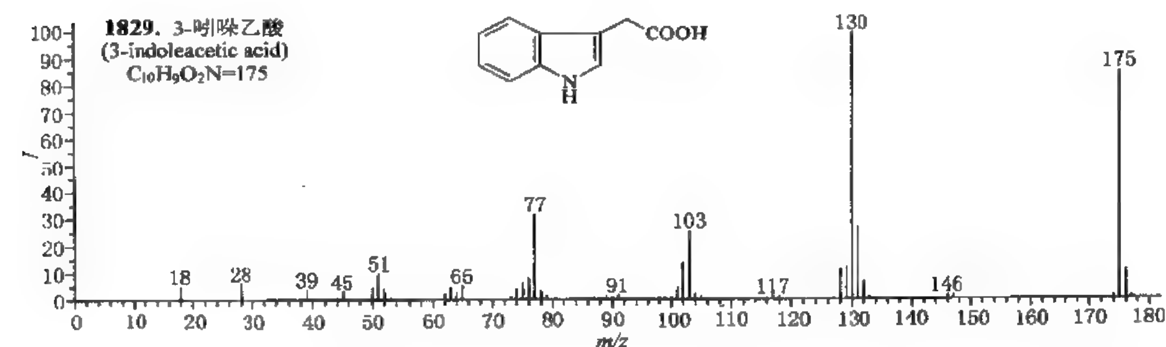
（3）从吲哚乙酸（1829）开始，以上的长链吲哚羧酸的主要裂解方式是吲哚环的 β-裂解；吲哚乙酸（1829）是失去 COOH，吲哚丙酸是失去 $CH_2COOH$，吲哚丁酸（1833）是失去 $CH_2CH_2COOH$ 等，然后是连续失去 CHN、$C_2H_2$ 和 $C_2H_2$。有其他羟基取代的（1834）还能失去 CO，有甲氧基取代的（1835）还能失去甲基，并再失去 CO。自吲哚丁酸（1833）开始，能进行羧基羰基的麦氏重排裂解失去乙酸，得 M—60 离子。

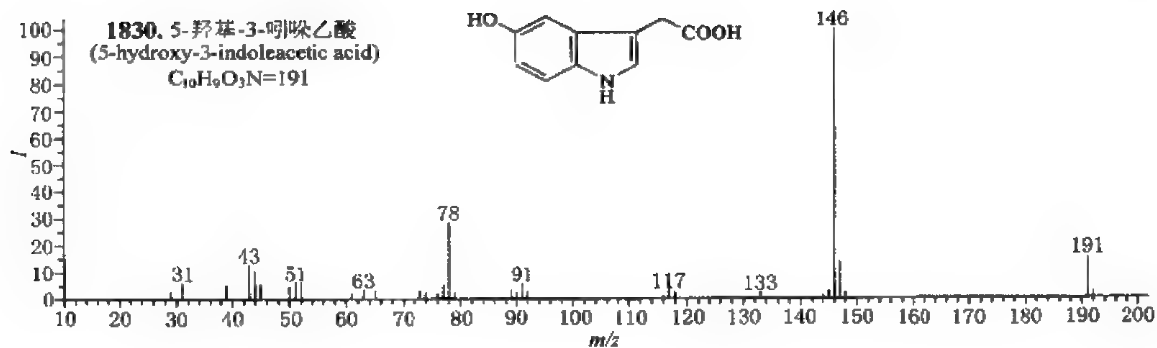
（4）吲哚乙酸甲酯类化合物（1834，1835）能进行β-裂解失去 $COOCH_3$，吲哚丙酸甲酯是失去 $CH_2COOCH_3$，吲哚丁酸甲酯（1837）则是失去 $CH_2CH_2COOCH_3$。自吲哚丁酸甲酯开始，能进行羧基羰基的麦氏重排裂解失去乙酸甲酯，得 M－74 离子。吲哚乙酸乙酯（1838）也是β-裂解，但失去的是 $COOC_2H_5$。

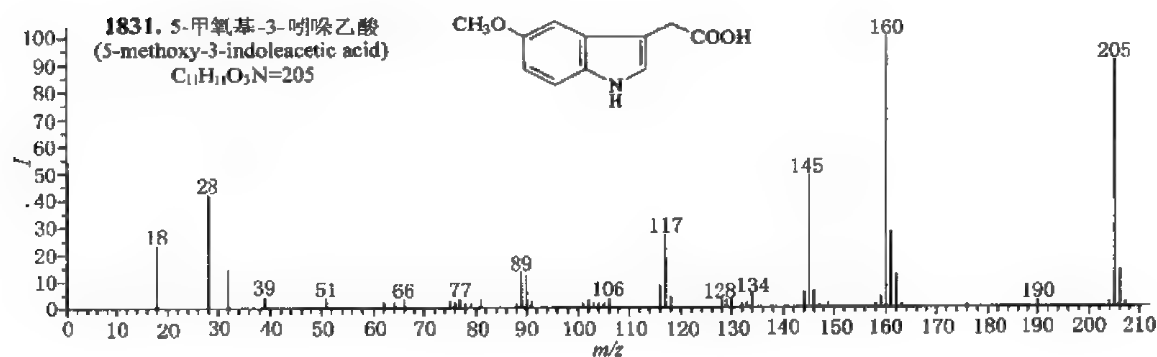


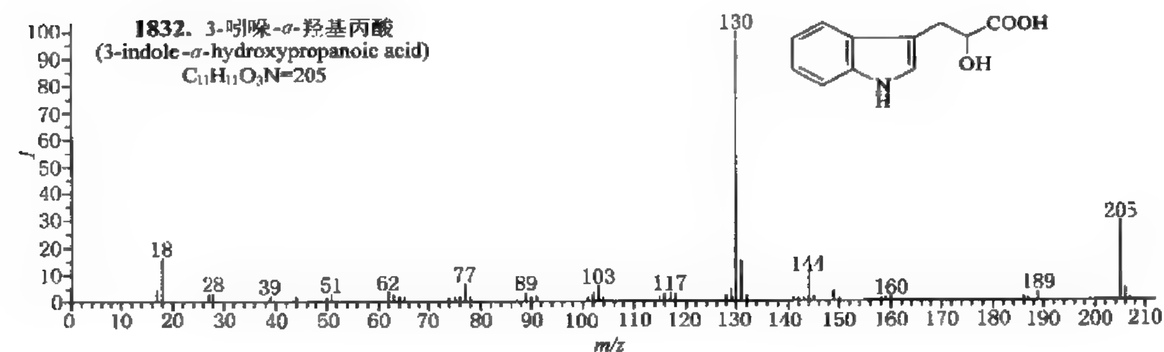



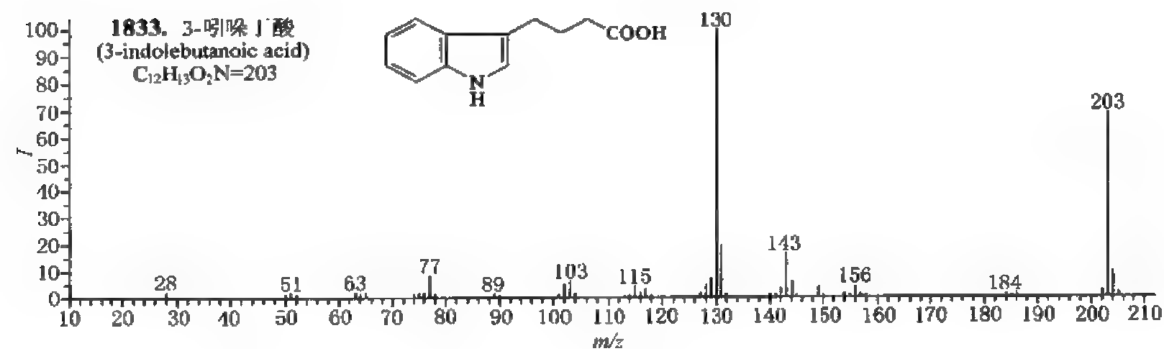



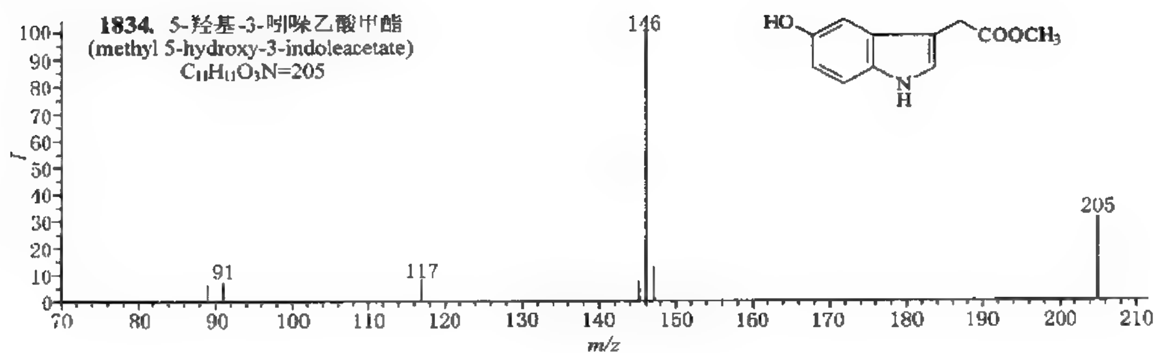




1830. 5-羟基-3-吲哚乙酸
(5-hydroxy-3-indoleacetic acid)
$C_{10}H_9O_3N$=191
HO
COOH
N
H
146
78
43
31
51
63
91
117
133
191
m/z
I

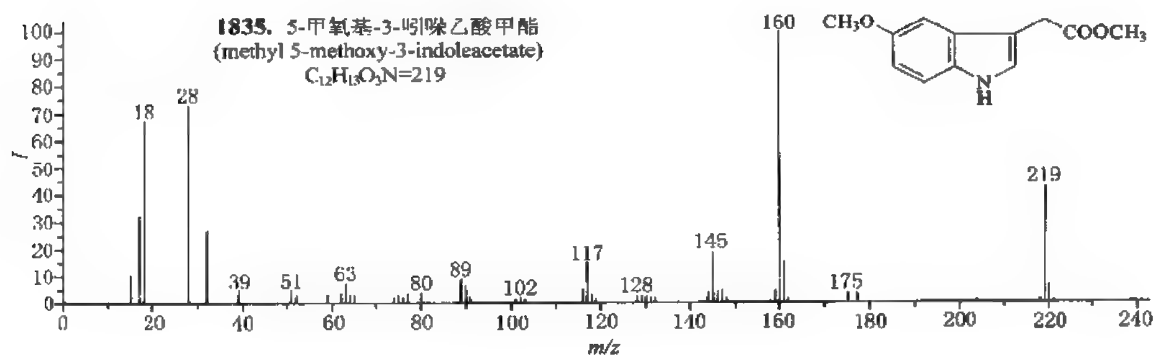

1831. 5-甲氧基-3-吲哚乙酸
(5-methoxy-3-indoleacetic acid)
$C_{11}H_{11}O_3N$=205
$CH_3O$
COOH
N
H
160
205
145
28
18
117
89
39
51
66
77
106
128
134
190
m/z
I


1832. 3-吲哚-α-羟基丙酸
(3-indole-α-hydroxypropanoic acid)
$C_{11}H_{11}O_3N$=205
COOH
OH
N
H
130
205
18
144
28
39
51
62
77
89
103
117
160
189
m/z
I

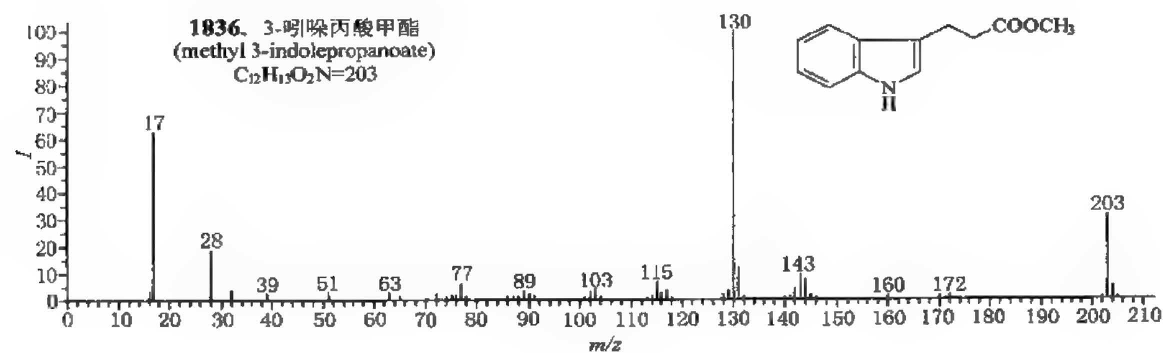

1833. 3-吲哚丁酸
(3-indolebutanoic acid)
$C_{12}H_{13}O_2N$=203
COOH
N
H
130
203
143
28
51
63
77
89
103
115
156
184
m/z
I



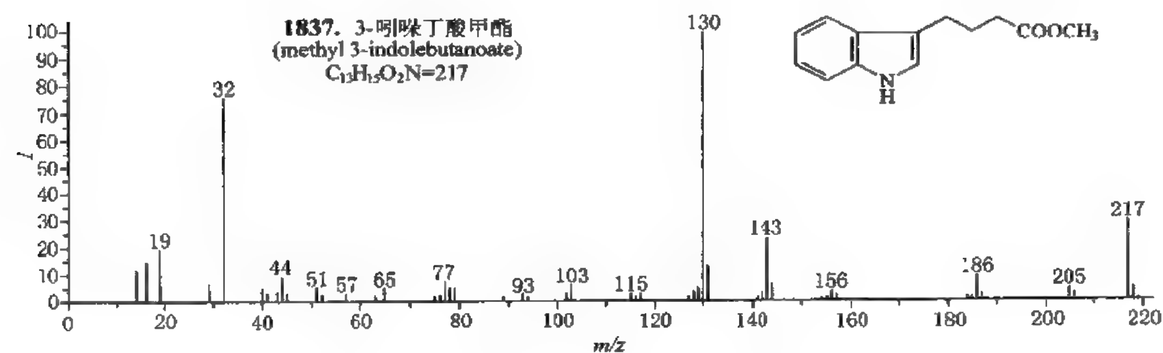
1834. 5-羟基-3-吲哚乙酸甲酯
(methyl 5-hydroxy-3-indoleacetate)
$C_{11}H_{11}O_3N$=205
HO
COOCH₃
N
H
146
205
91
117
I
m/z

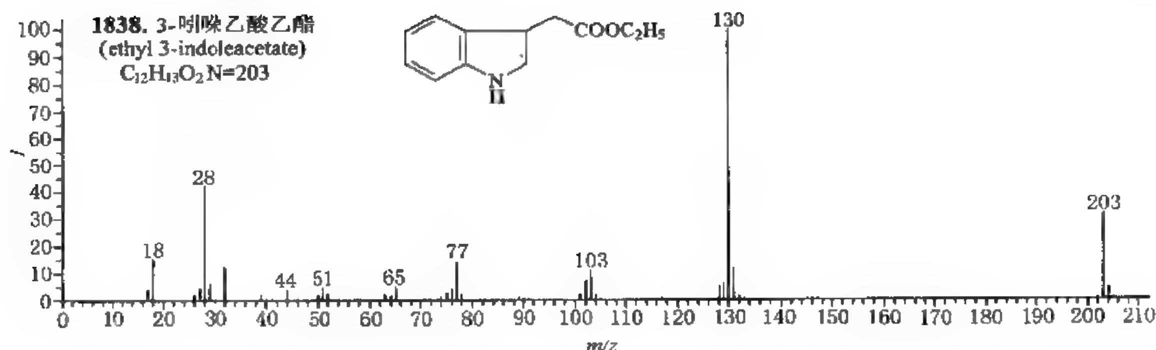
1835. 5-甲氧基-3-吲哚乙酸甲酯
(methyl 5-methoxy-3-indoleacetate)
$C_{12}H_{13}O_3N$=219
CH₃O
COOCH₃
N
H
160
219
18
28
39
51
63
80
89
102
117
128
145
175
I
m/z

1836. 3-吲哚丙酸甲酯
(methyl 3-indolepropanoate)
$C_{12}H_{13}O_2N$=203
COOCH₃
N
H
130
17
28
39
51
63
77
89
103
115
143
160
172
203
I
m/z

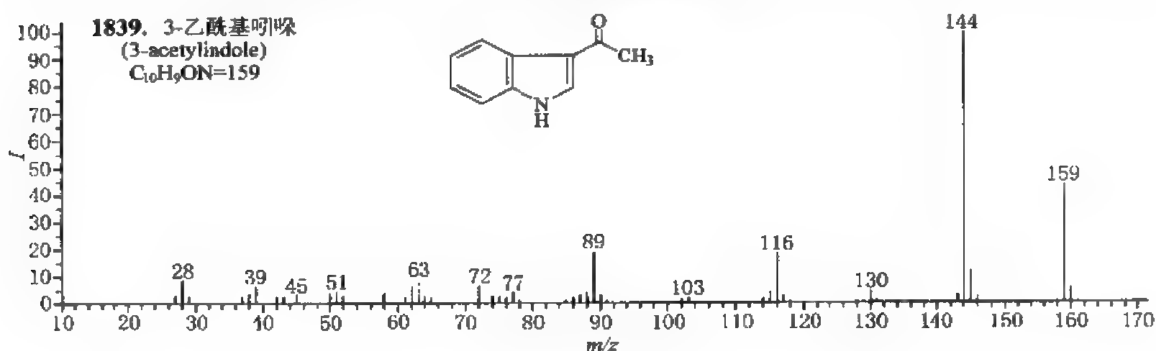



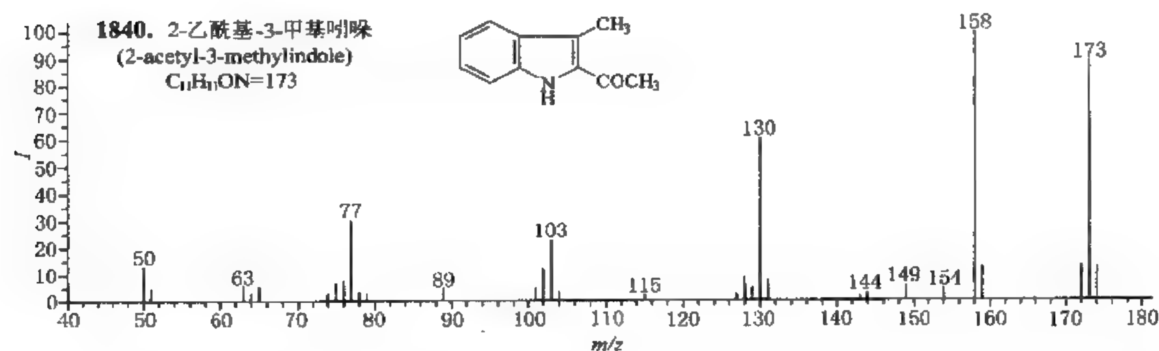
1837. 3-吲哚丁酸甲酯
(methyl 3-indolebutanoate)
$C_{13}H_{15}O_2N$=217
COOCH₃
N
H
130
32
19
44
51
57
65
77
93
103
115
143
156
186
205
217
I
m/z




## 三、其他取代吲哚类

（1）2-和 3-乙酰基吲哚（1839，1840）的裂解途径都是 $M-CH_3-CO-CHN-C_2H_2$。




（2）2-吲哚羧酸（1841）的裂解途径是 $M-OH-CHN-CO-C_2H_2$ 或 $M-OH-CO-CHN-C_2H_2$。

（3）2-和 3-苯基吲哚类化合物（1842～1844）可以失去苯基，所有裂解都很弱。

（4）3-吲哚乙胺（1845）的主要离子是 $M-CH_2NH$ 和 $M-CH_2NH_2$，3-吲哚-*N*,*N*-二甲基乙胺类化合物（1846～1848）都有很强的 *β*-裂解产生的 $CH_2\overset{+}{N}(CH_3)_2$ 离子（*m/z* 58），而 M－58则不强。

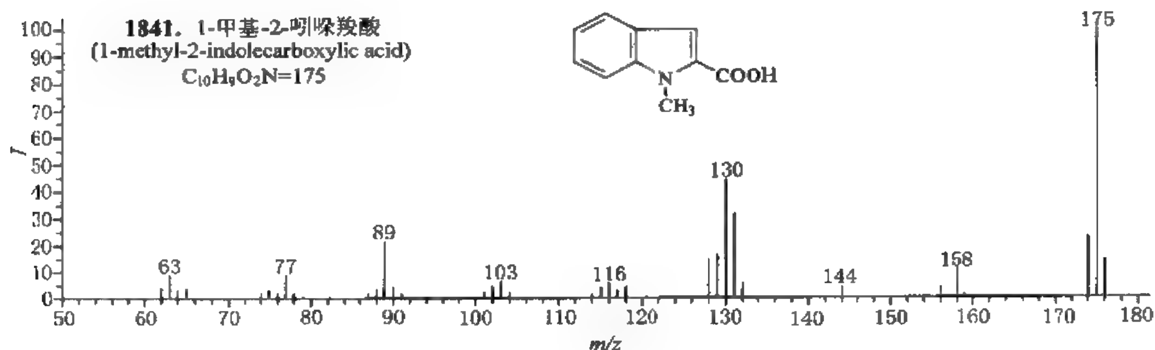
（5）3-吲哚乙醇类化合物（1849，1850）都有很强的 *β*-裂解离子 $M-CH_2OH$，然后是失去 CHN，$C_2H_2$ 和 $C_2H_2$。

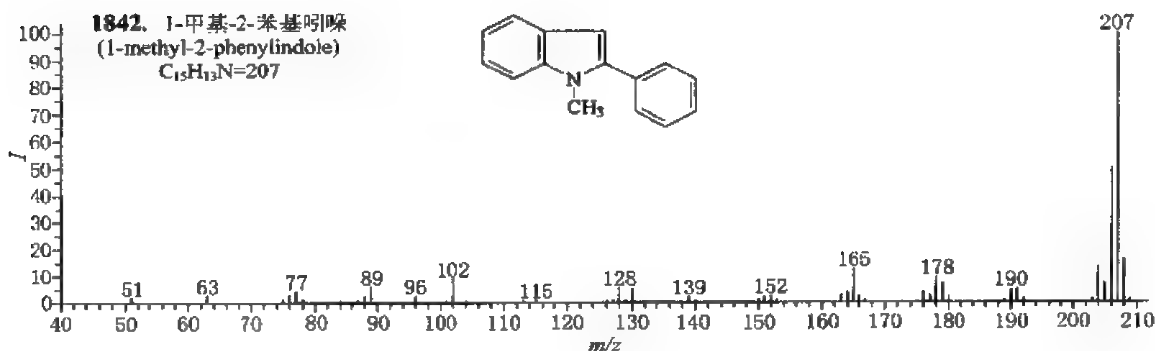
（6）3-吲哚丙酮（1851）的基峰是 M－$CH_3CO$ 离子，然后也是失去 CHN，$C_2H_2$ 和 $C_2H_2$。

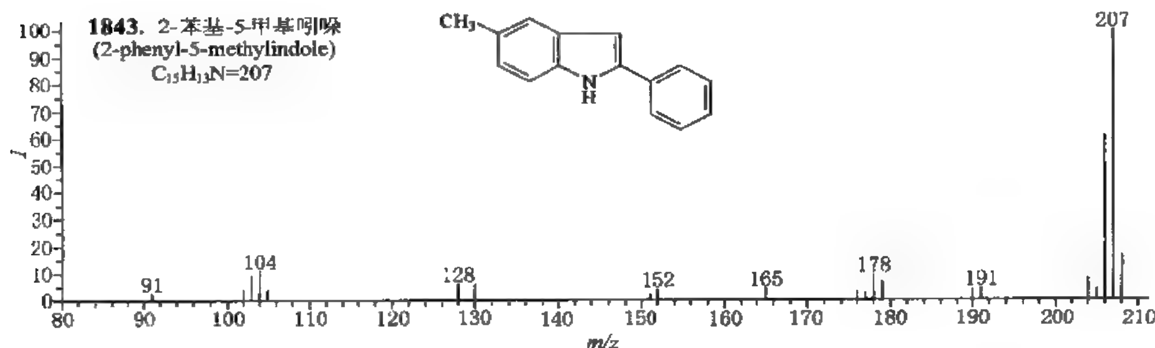
（7）1,3,3-三甲基-2-氧化吲哚（1852）的主要离子是苄基裂解产物 M－$CH_3$ 离子。

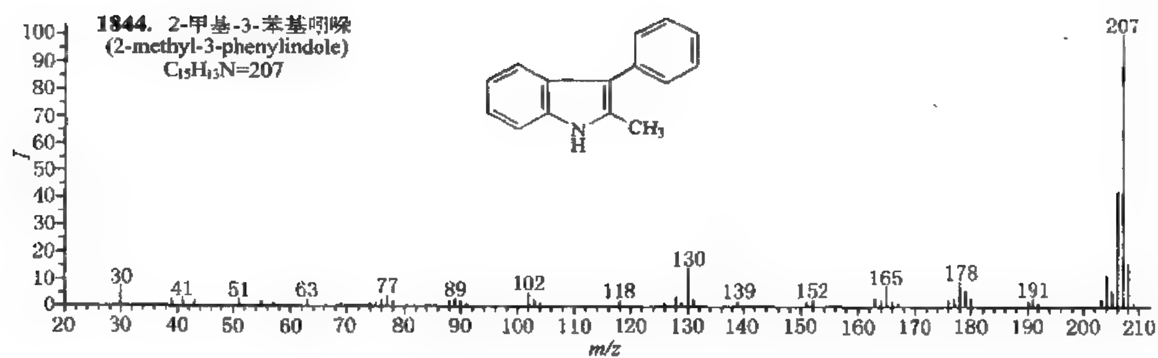
（8）吲哚-2-甲酸乙酯（1853）的裂解途径是 M－$OC_2H_5$－CO－CHN 和 M－$OC_2H_5$－H－CO－CHN。

（9）2-吲哚丁酸甲酯（1854）的裂解方式与 3-吲哚丁酸甲酯（1837）的完全一致，两者不能用质谱区别。

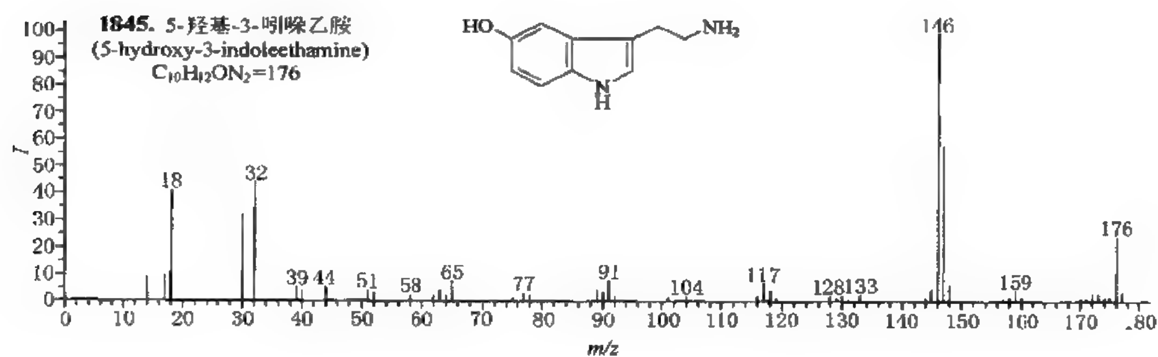


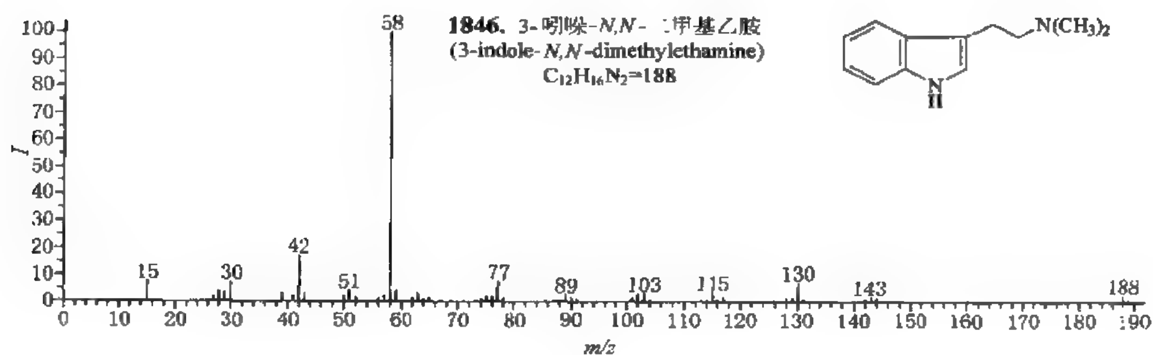





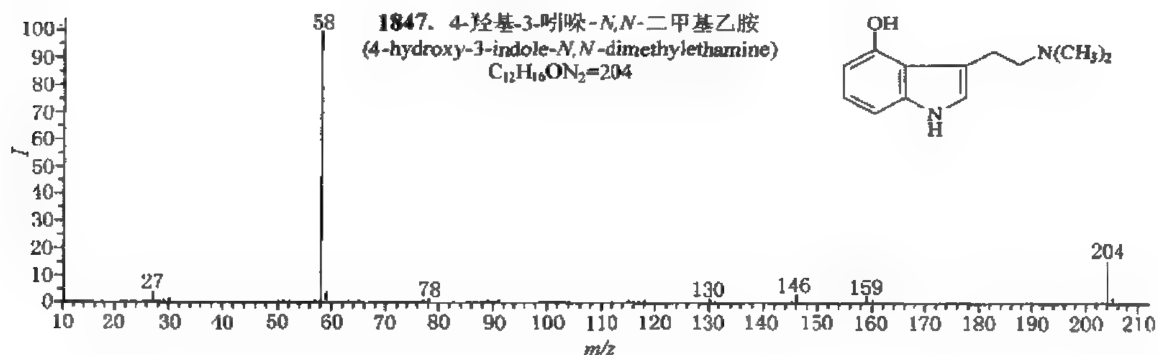
1844. 2-甲基-3-苯基吲哚
(2-methyl-3-phenylindole)
C15H13N=207
CH3
N
H
207
130
30
41
51
63
77
89
102
118
139
152
165
178
191
I
m/z

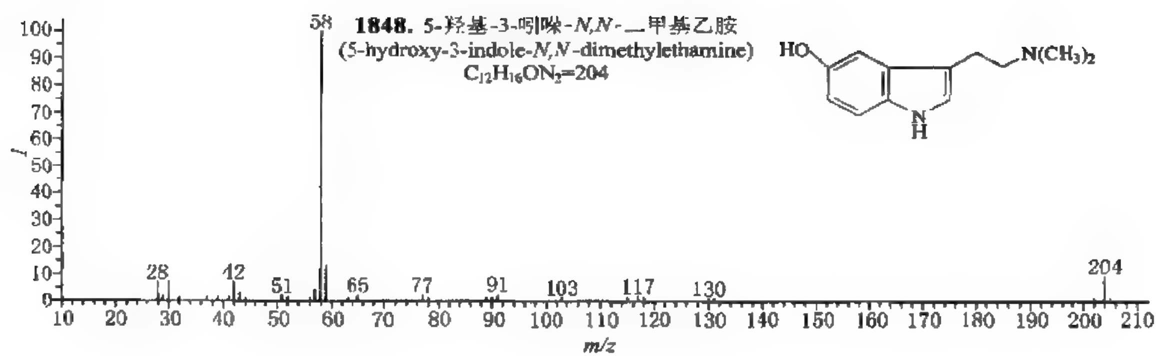
1845. 5-羟基-3-吲哚乙胺
(5-hydroxy-3-indoleethamine)
C10H12ON2=176
HO
NH2
N
H
146
18
32
176
39
44
51
58
65
77
91
104
117
128133
159
I
m/z

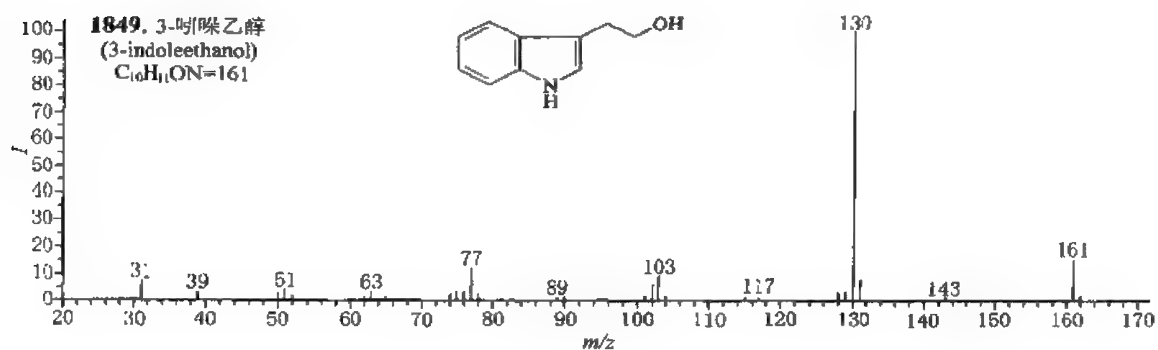



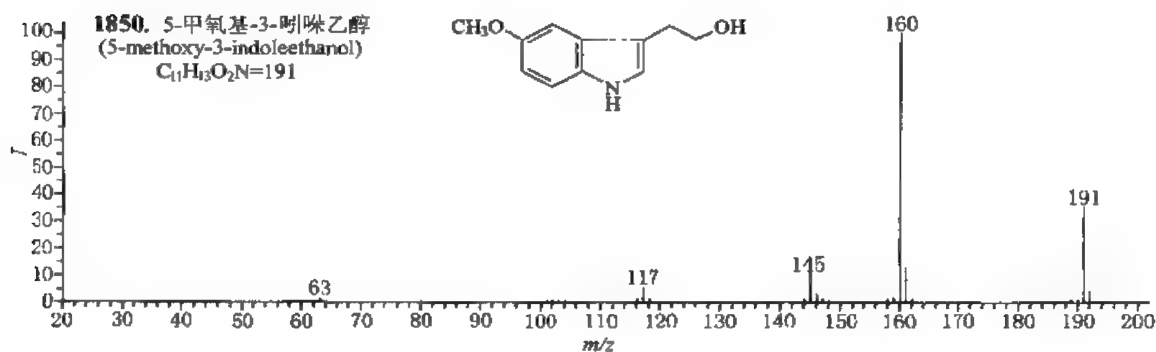
1846. 3-吲哚-N,N-二甲基乙胺
(3-indole-N,N-dimethylethamine)
C12H16N2=188
N(CH3)2
N
H
58
42
15
30
51
77
89
103
115
130
143
188
I
m/z

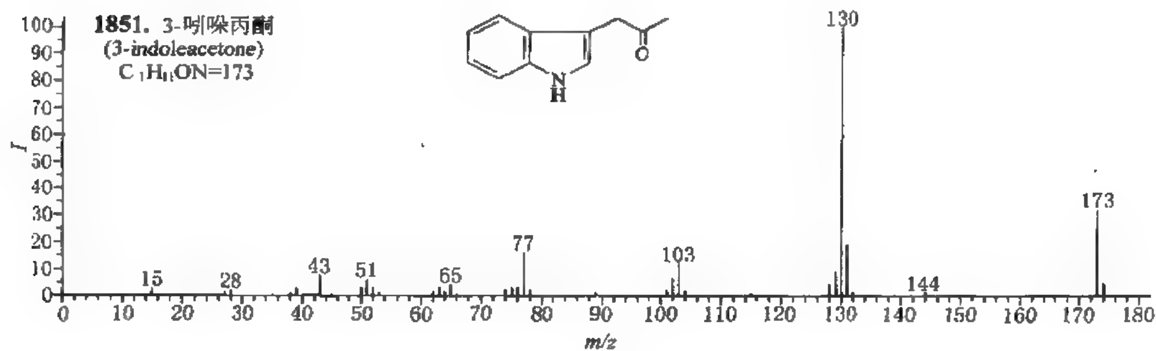



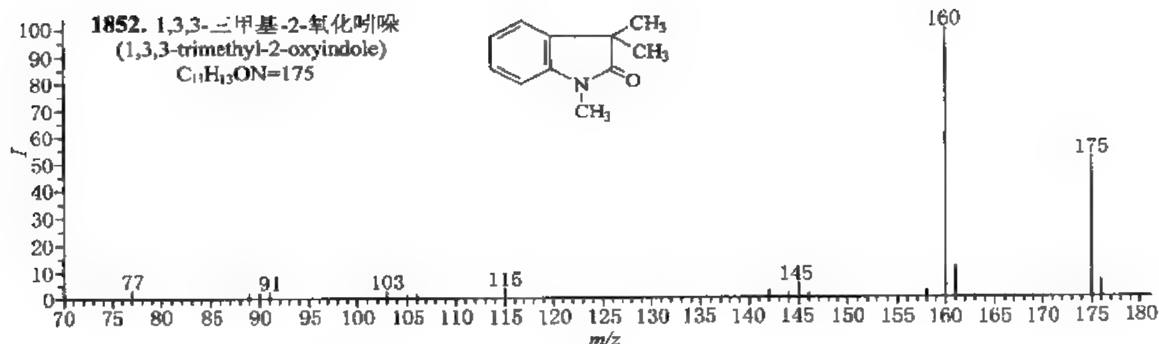
1847. 4-羟基-3-吲哚-N,N-二甲基乙胺
(4-hydroxy-3-indole-N,N-dimethylethamine)
C12H16ON2=204
OH
N(CH3)2
N
H
58
204
27
78
130
146
159
I
m/z

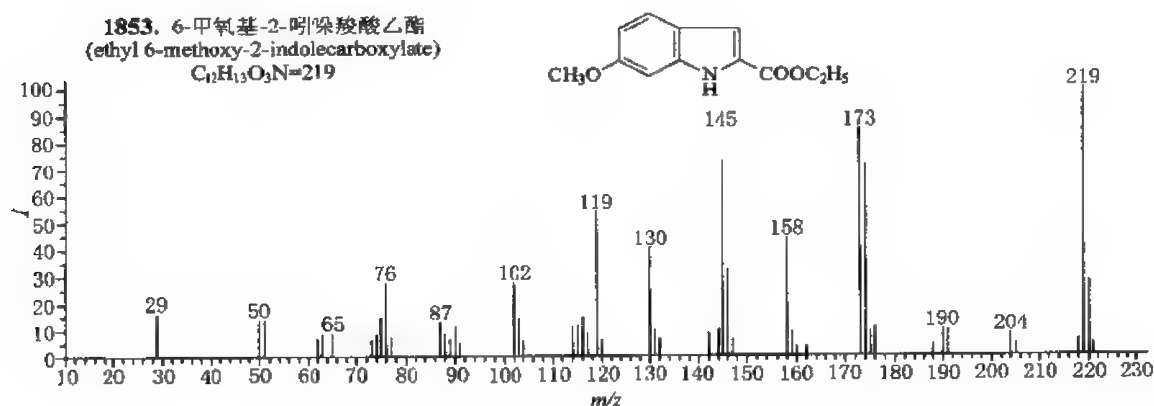

1848. 5-羟基-3-吲哚-N,N-二甲基乙胺
(5-hydroxy-3-indole-N,N-dimethylethamine)
C12H16ON2=204
HO
N(CH3)2
N
H
I
m/z

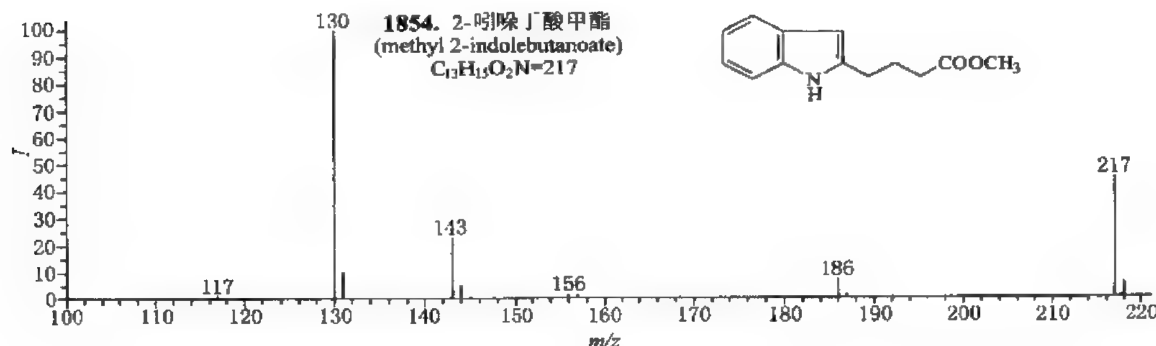

1849. 3-吲哚乙醇
(3-indoleethanol)
C10H11ON=161
OH
N
H
I
m/z


1850. 5-甲氧基-3-吲哚乙醇
(5-methoxy-3-indoleethanol)
C11H13O2N=191
CH3O
OH
N
H
I
m/z


1851. 3-吲哚丙酮
(3-indoleacetone)
C 1H11ON=173
O
N
H
I
m/z




# 第二节 喹 啉 类

## 一、简单取代喹啉类

(1) 喹啉 (1855) 本身的裂解途径是 $M-C_2H_2-CHN-C_2H_2$。

(2) 甲基喹啉类化合物 (1856~1862) 有三条裂解途径，即 $M-H-CHN-C_2H_2-C_2H_2$，$M-CH_3-CHN-C_2H_2$ 和 $M-CHN-C_2H_2-C_2H_2$。而以第一条裂解途径为主。

(3) 氨基喹啉类化合物 (1863~1869) 有两条裂解途径，即 $M-CNH-H-CHN-C_2H_2$ 和 $M-CNH-CHN$。

(4) 羟基喹啉类化合物 (1870~1875) 也有两条裂解途径，即 $M-CO-CHN-C_2H_2$ 和

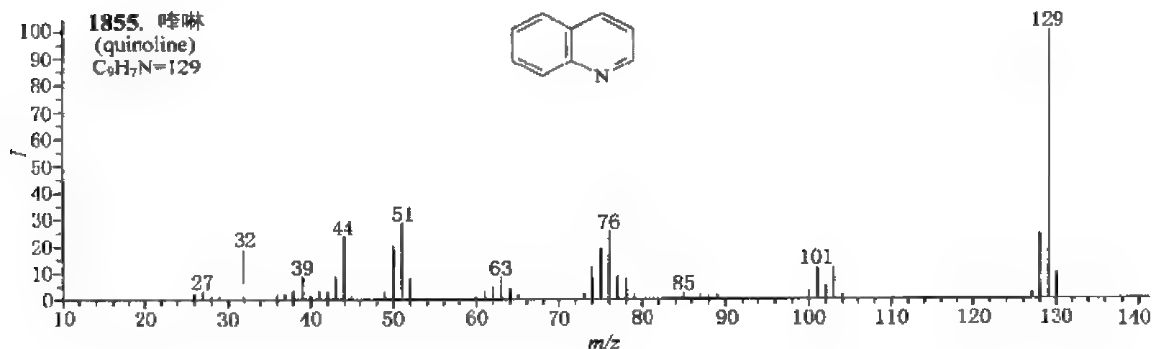
$M-CO-CHN-H-C_2H_2$。

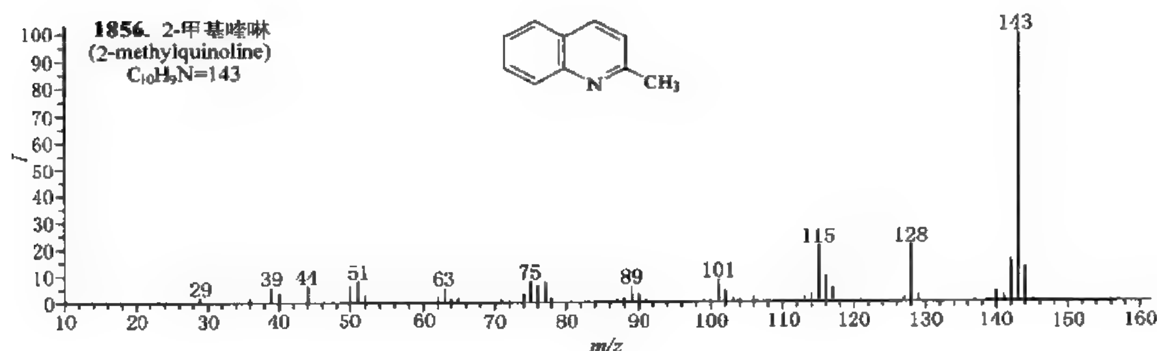
（5）甲氧基喹啉类化合物（1876，1877）的裂解途径是 $M-CH_3-CO-CHN-C_2H_2-C_2H_2$。

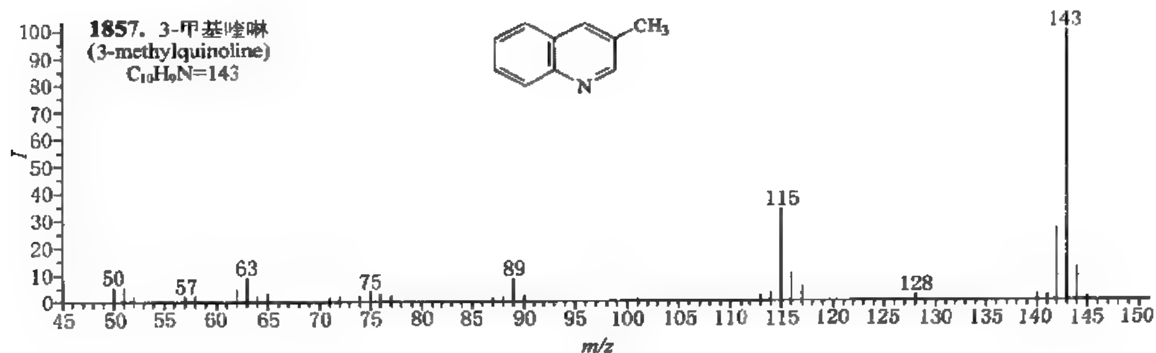
（6）氯代喹啉类化合物（1878～1880）的裂解途径是 $M-Cl-CHN-C_2H_2$。

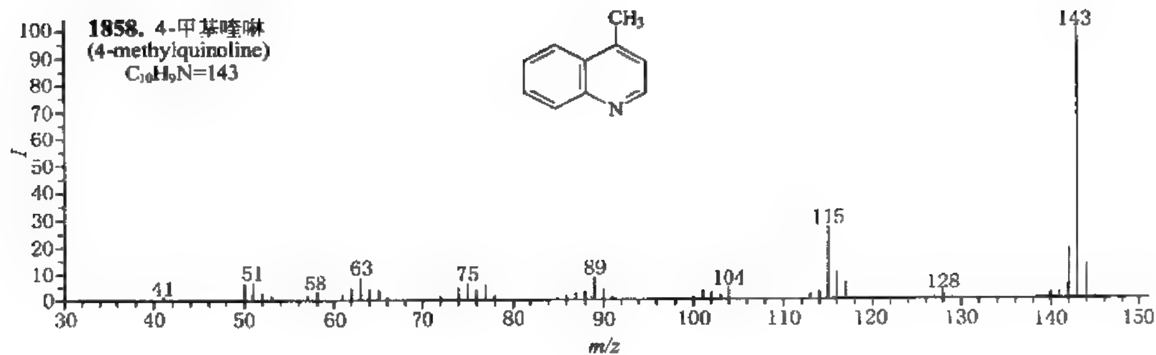
（7）喹啉羧酸类化合物（1881，1882）的裂解途径是 $M-CO_2-CHN-C_2H_2$ 或 $M-OH-CO-CHN-C_2H_2$。

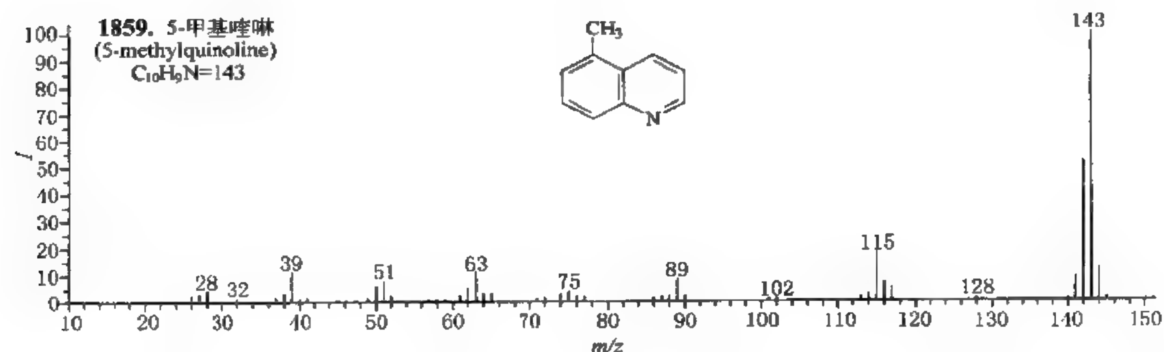
（8）2-咪唑基喹啉（1883）的主要裂解是 M－CHN，M－CHN－CHNH 和 M－咪唑基。

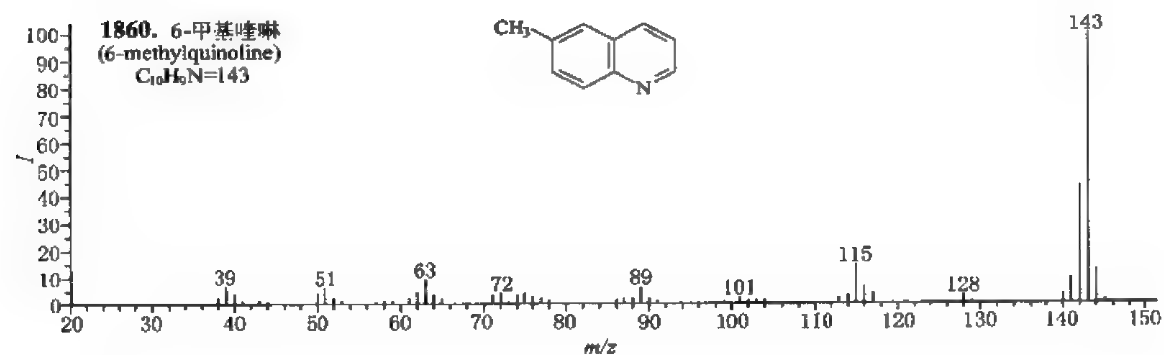


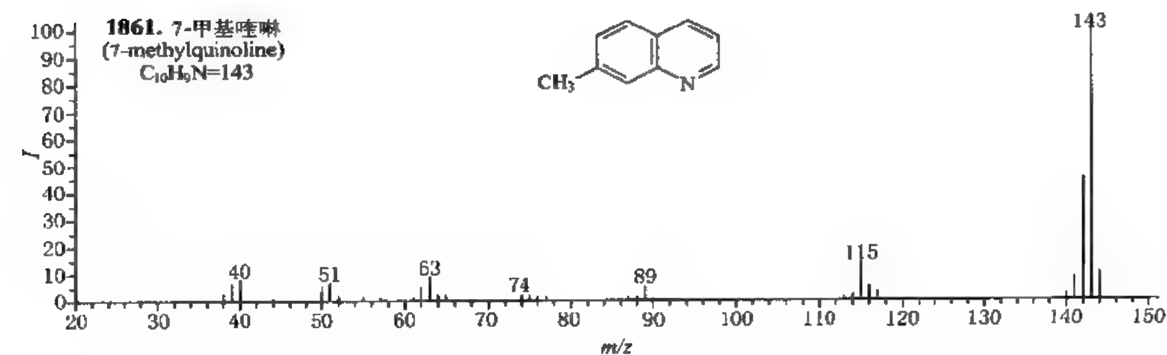



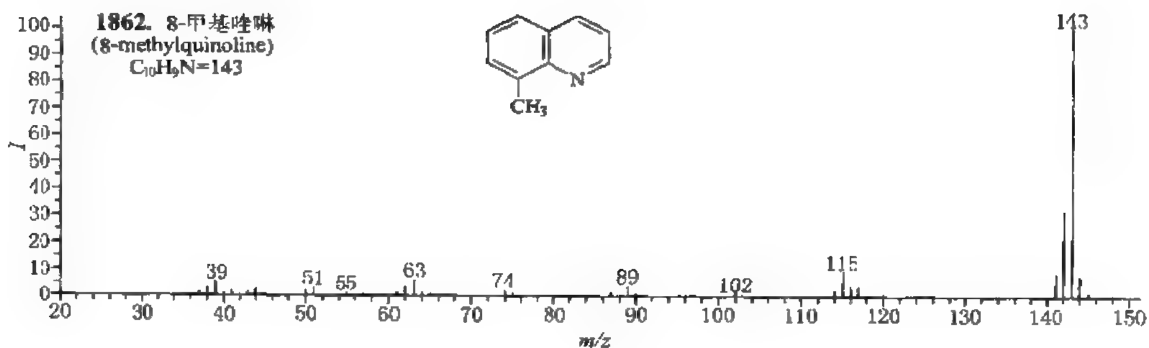




1858. 4-甲基喹啉
(4-methylquinoline)
$C_{10}H_9N$=143
CH3
N
143
115
41
51
58
63
75
89
104
128
I
m/z

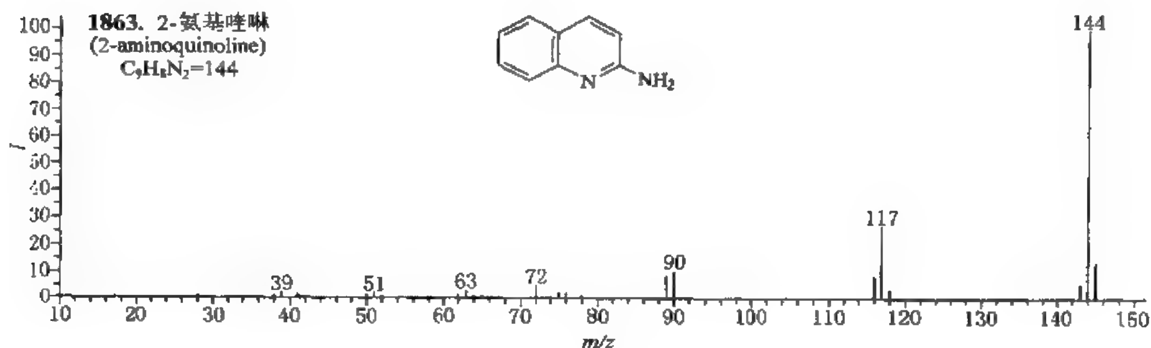

1859. 5-甲基喹啉
(5-methylquinoline)
$C_{10}H_9N$=143
CH3
N
143
115
28
32
39
51
63
75
89
102
128
I
m/z


1860. 6-甲基喹啉
(6-methylquinoline)
$C_{10}H_9N$=143
CH3
N
143
115
39
51
63
72
89
101
128
I
m/z

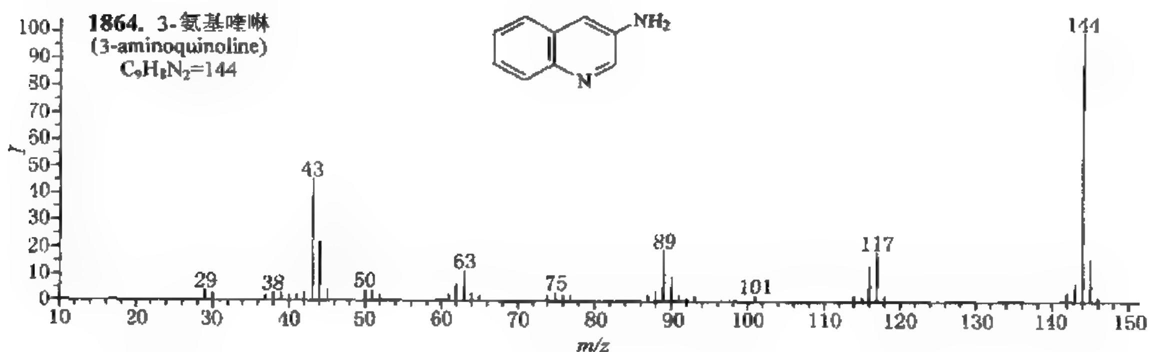

1861. 7-甲基喹啉
(7-methylquinoline)
$C_{10}H_9N$=143
CH3
N
143
115
40
51
63
74
89
I
m/z



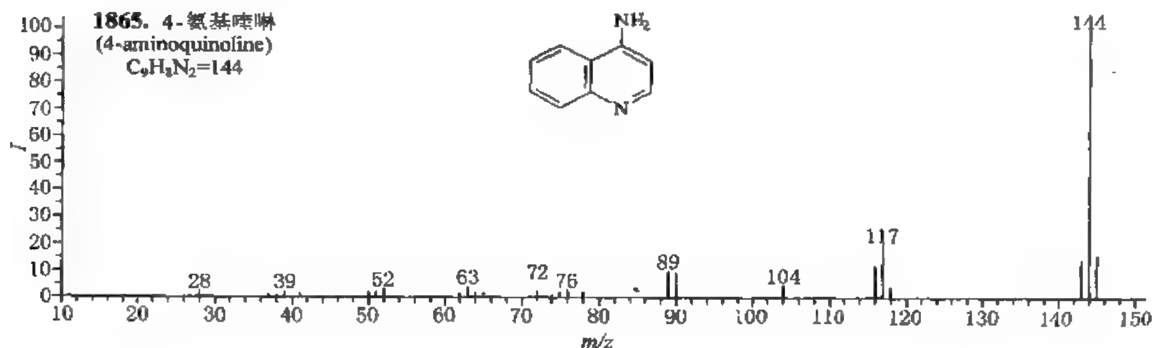
1862. 8-甲基喹啉
(8-methylquinoline)
C10H9N=143
CH3
N
143
115
102
89
74
63
55
51
39
m/z
I

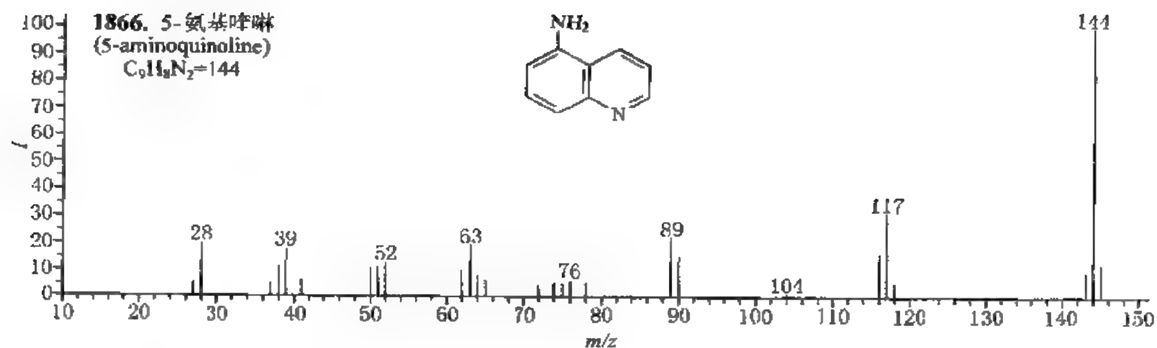
1863. 2-氨基喹啉
(2-aminoquinoline)
C9H8N2=144
N
NH2
144
117
90
72
63
51
39
m/z
I

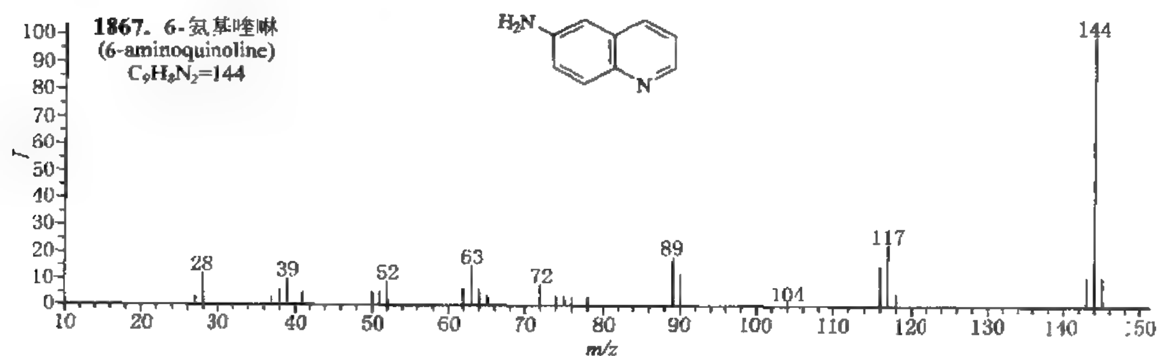
1864. 3-氨基喹啉
(3-aminoquinoline)
C9H8N2=144
NH2
N
144
117
101
89
75
63
50
43
38
29
m/z
I

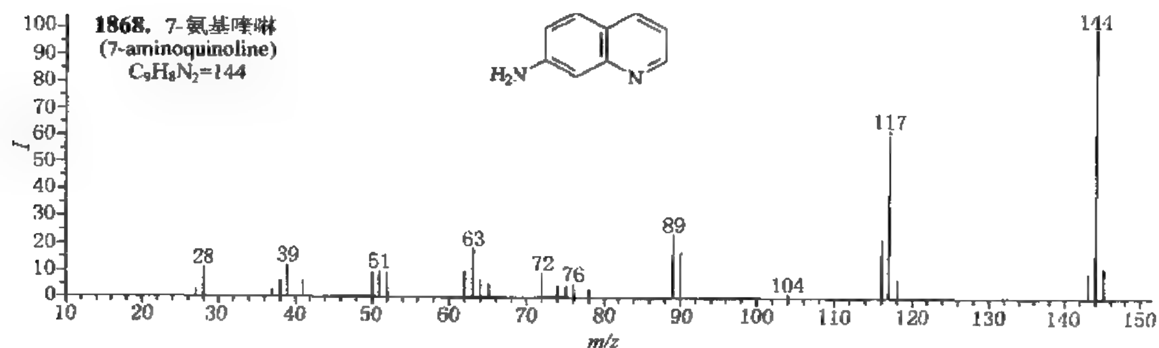
1865. 4-氨基喹啉
(4-aminoquinoline)
C9H8N2=144
NH2
N
144
117
104
89
76
72
63
52
39
28
m/z
I



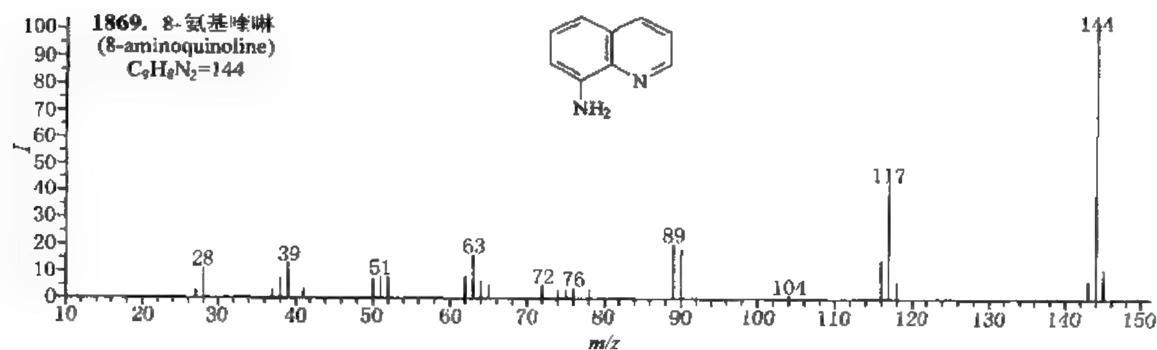
1866. 5-氨基喹啉
(5-aminoquinoline)
$C_9H_8N_2$=144
NH₂
N
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
I
28
39
52
63
76
89
104
117
144
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140
150
m/z

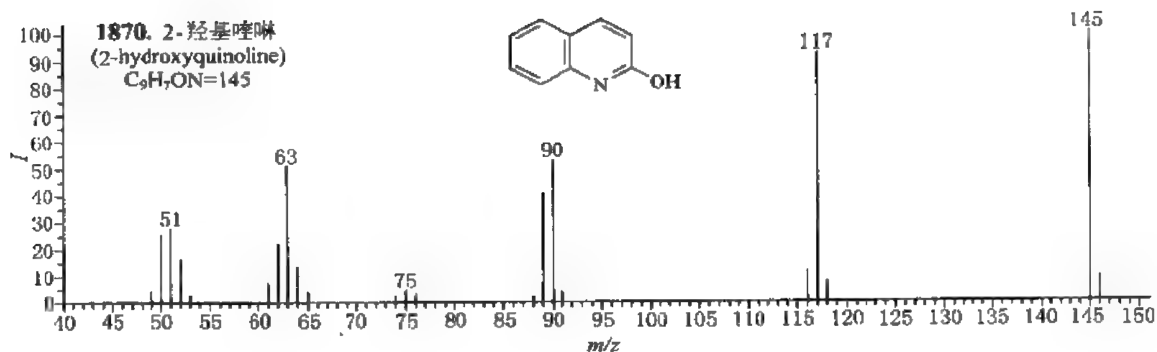
1867. 6-氨基喹啉
(6-aminoquinoline)
$C_9H_8N_2$=144
H₂N
N
I
28
39
52
63
72
89
104
117
144
m/z

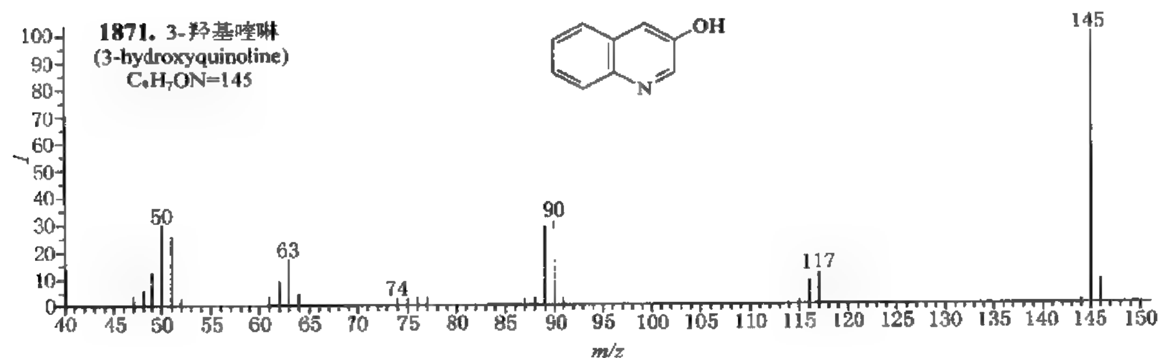
1868. 7-氨基喹啉
(7-aminoquinoline)
$C_9H_8N_2$=144
H₂N
N
I
28
39
51
63
72
76
89
104
117
144
m/z

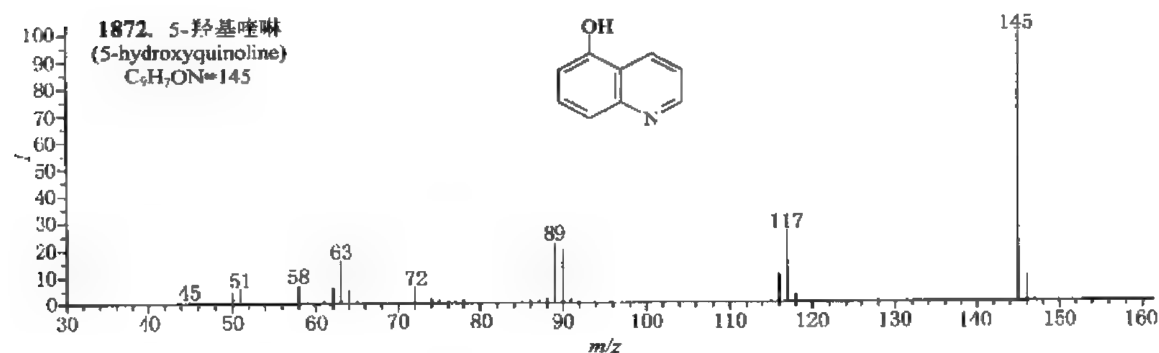
1869. 8-氨基喹啉
(8-aminoquinoline)
$C_9H_8N_2$=144
N
NH₂
I
28
39
51
63
72
76
89
104
117
144
m/z



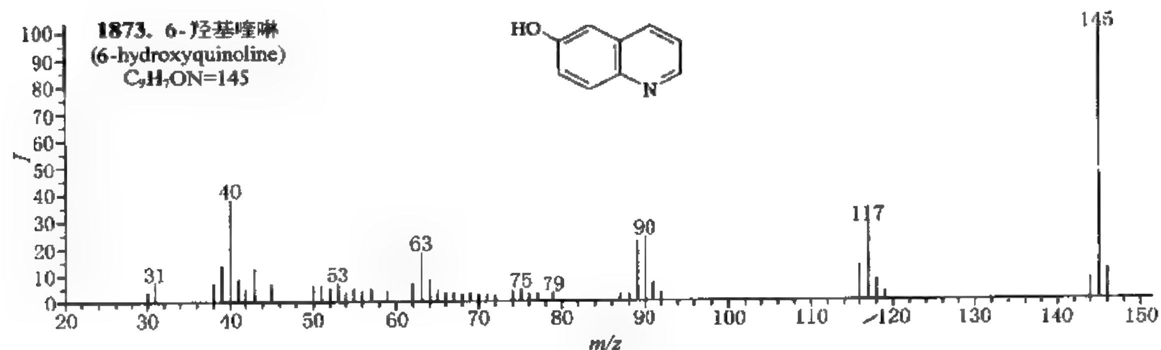
1870. 2-羟基喹啉
(2-hydroxyquinoline)
C9H7ON=145
N
OH
145
117
90
63
51
75
I
m/z

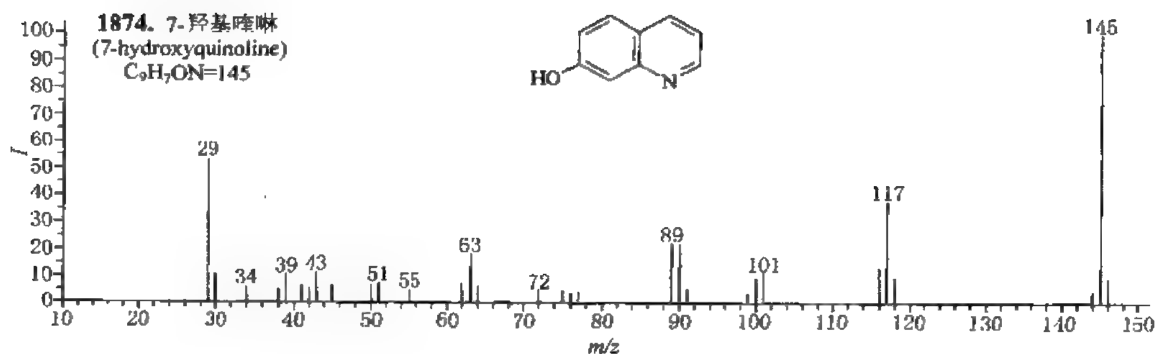
1871. 3-羟基喹啉
(3-hydroxyquinoline)
C9H7ON=145
OH
N
145
90
50
63
117
74
I
m/z

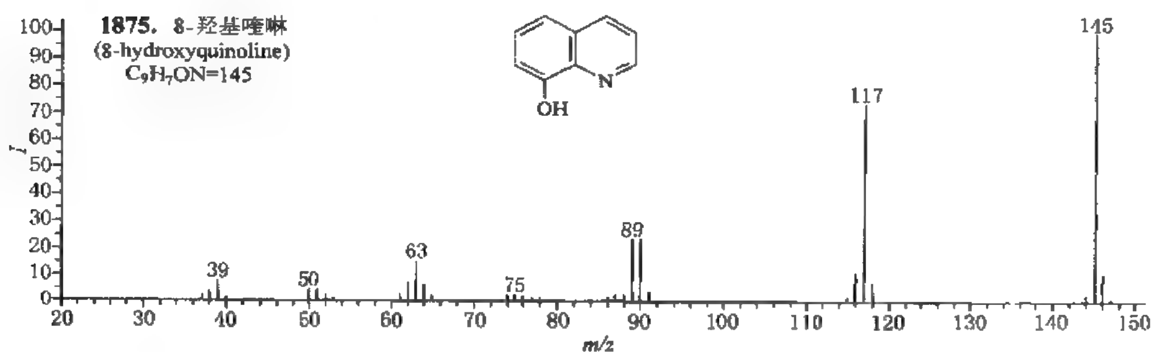



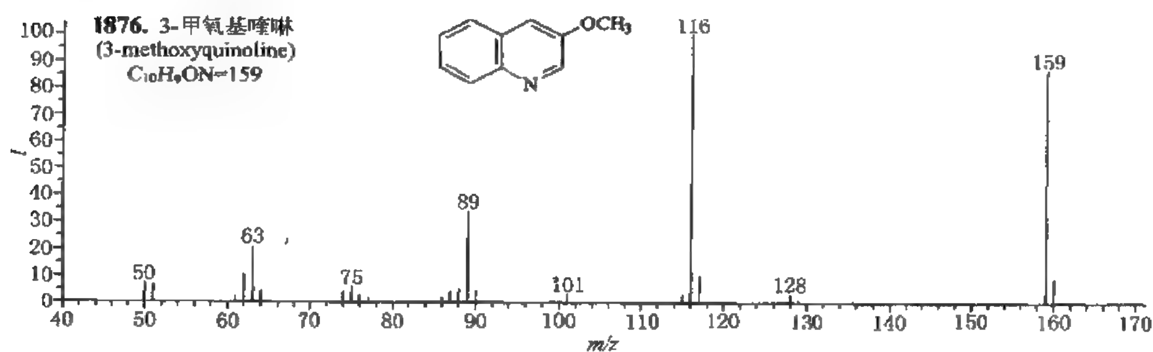
1872. 5-羟基喹啉
(5-hydroxyquinoline)
C9H7ON=145
OH
N
145
117
89
63
58
51
45
72
I
m/z

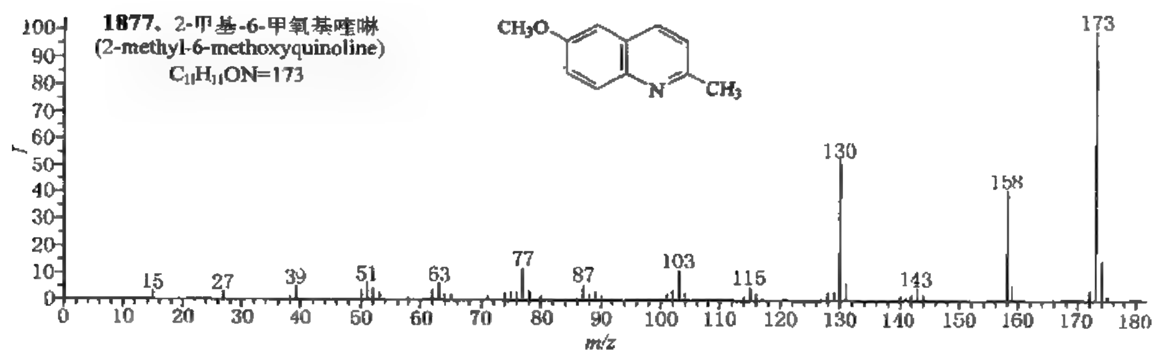



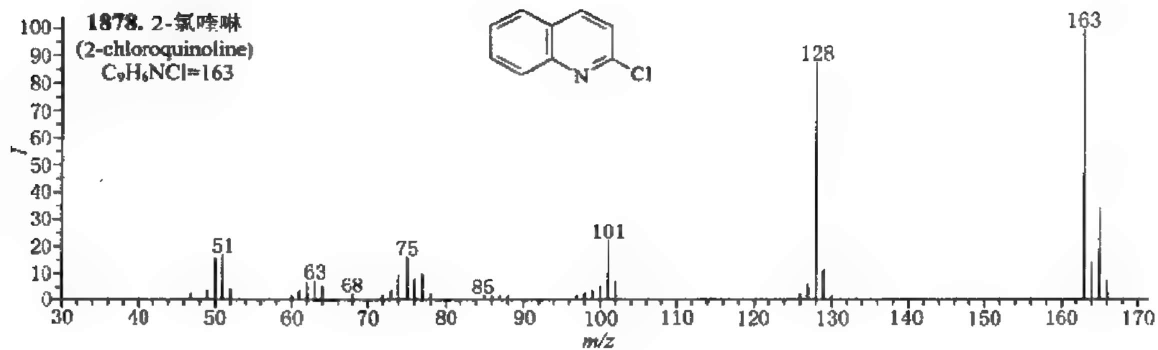
1873. 6-羟基喹啉
(6-hydroxyquinoline)
C9H7ON=145
HO
N
145
40
117
90
63
53
31
75
79
I
m/z

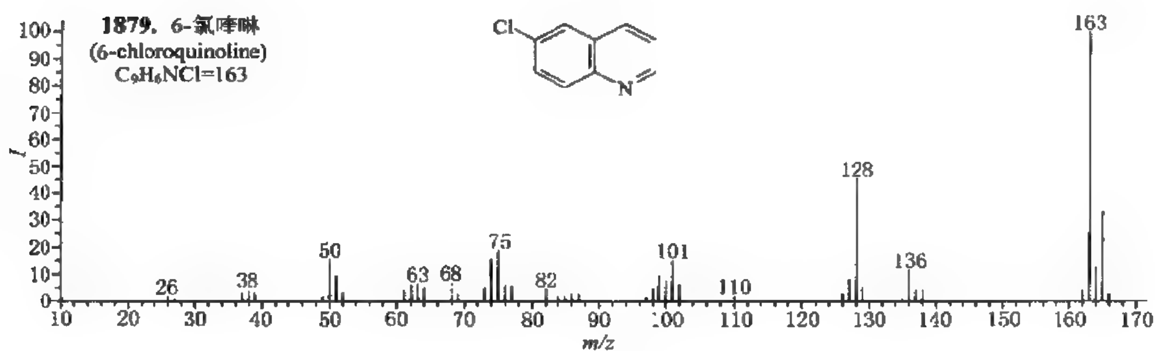

1874. 7-羟基喹啉
(7-hydroxyquinoline)
C9H7ON=145
HO
N
145
29
117
89
63
101
34
39
43
51
55
72
I
m/z

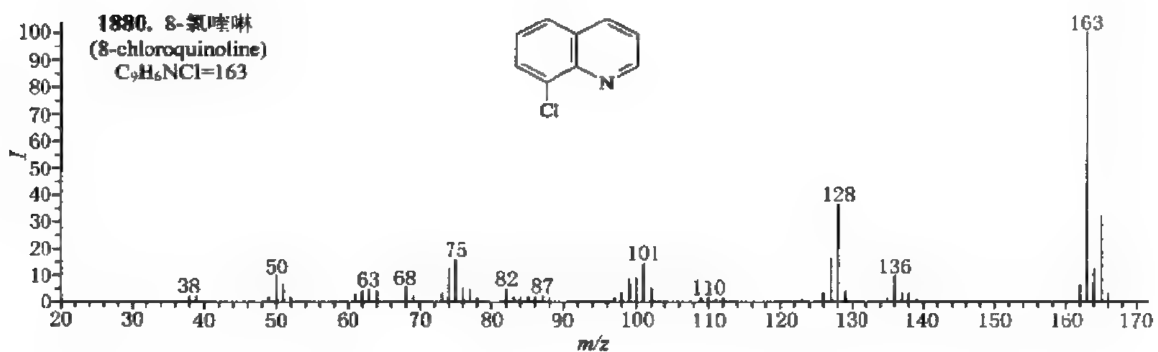

1875. 8-羟基喹啉
(8-hydroxyquinoline)
C9H7ON=145
N
OH
145
117
89
63
39
50
75
I
m/z

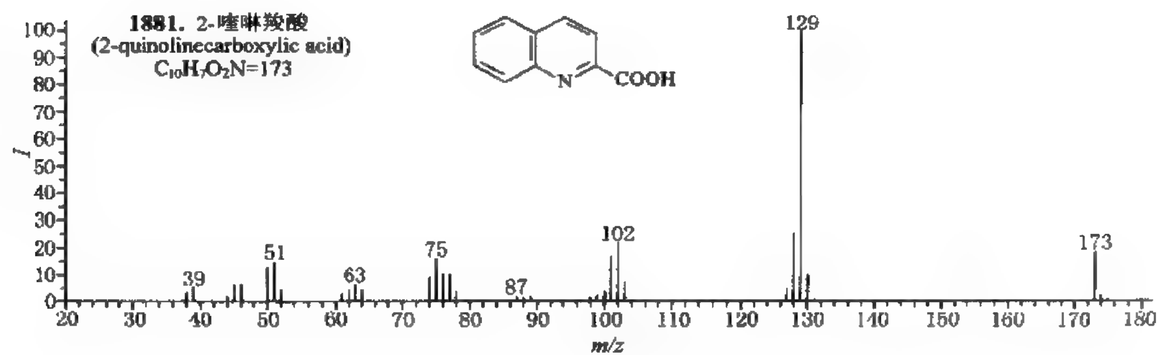

1876. 3-甲氧基喹啉
(3-methoxyquinoline)
C10H9ON=159
OCH3
N
116
159
89
63
50
75
101
128
I
m/z

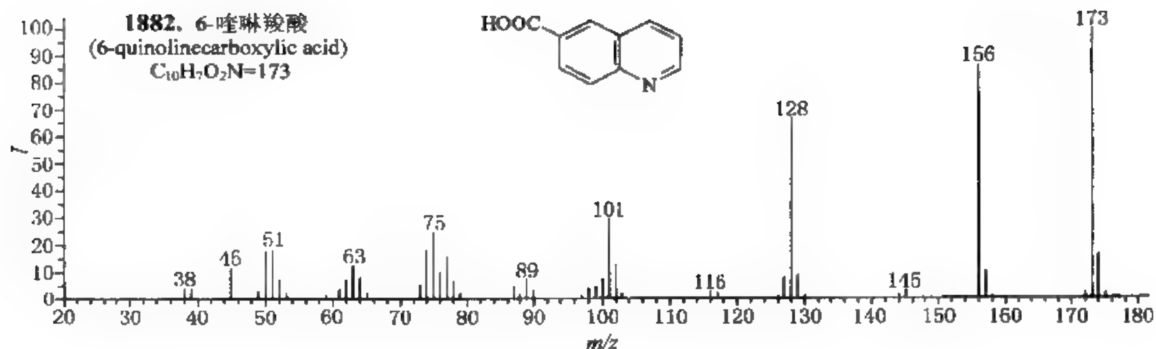

1877. 2-甲基-6-甲氧基喹啉
(2-methyl-6-methoxyquinoline)
C11H11ON=173
CH3O
N
CH3
173
130
158
77
103
15
27
39
51
63
87
115
143
I
m/z

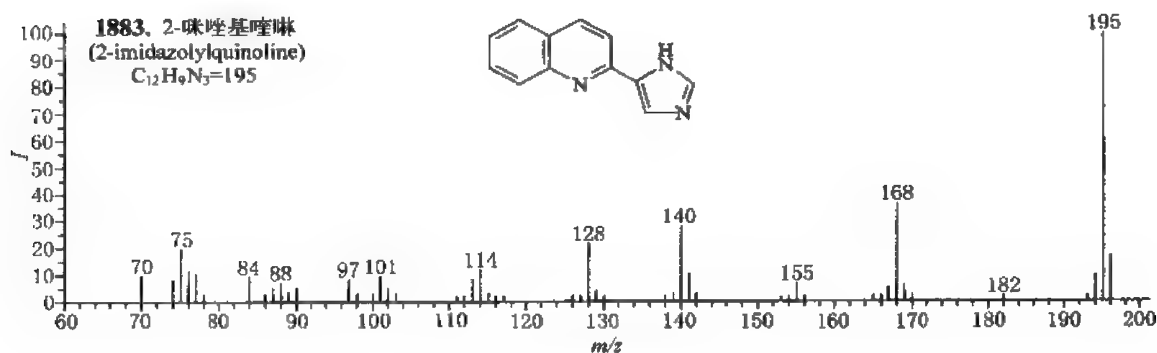

1878. 2-氯喹啉
(2-chloroquinoline)
C9H6NCl=163
N
Cl
163
128
101
75
51
63
68
85
I
m/z


1879. 6-氯喹啉
(6-chloroquinoline)
C9H6NCl=163
Cl
N
163
128
136
101
110
75
82
50
63
68
26
38
I
m/z


1880. 8-氯喹啉
(8-chloroquinoline)
C9H6NCl=163
N
Cl
163
128
136
101
110
75
82
87
50
63
68
38
I
m/z

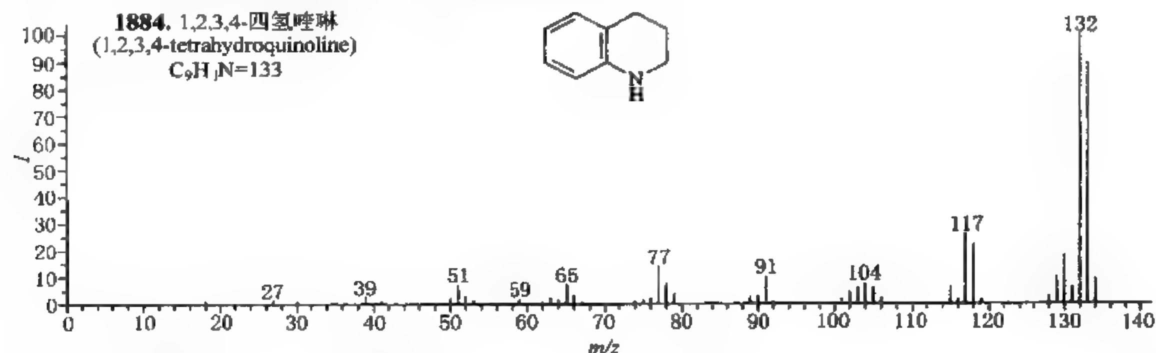

1881. 2-喹啉羧酸
(2-quinolinecarboxylic acid)
C10H7O2N=173
N
COOH
129
173
102
75
87
51
63
39
I
m/z

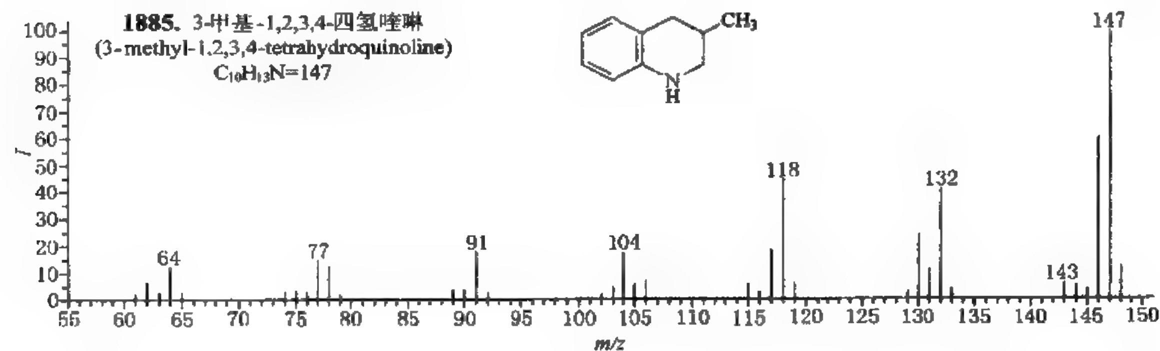


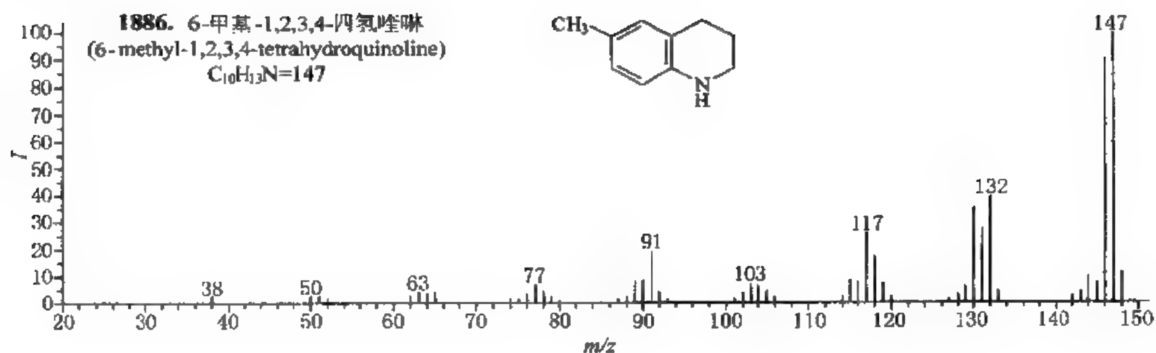




## 二、四氢喹啉类

1,2,3,4-四氢喹啉（1884）和甲基四氢喹啉（1885，1886）的 M−H 离子很强，其他裂解是 $M-CH_3$ 或 $M-H-CH_3$，RDA 裂解不明显。

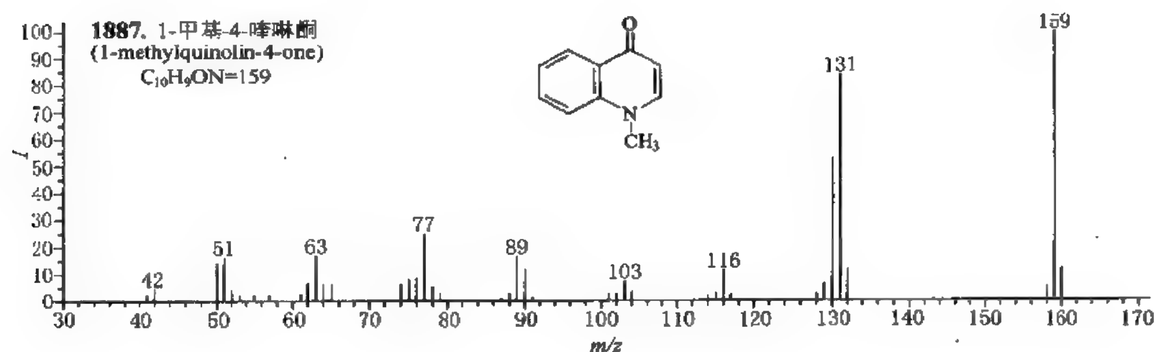


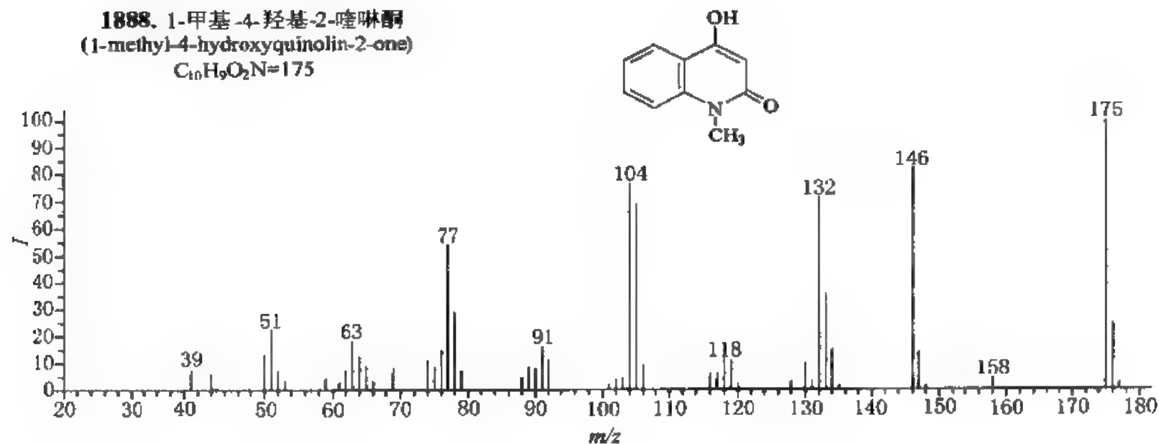



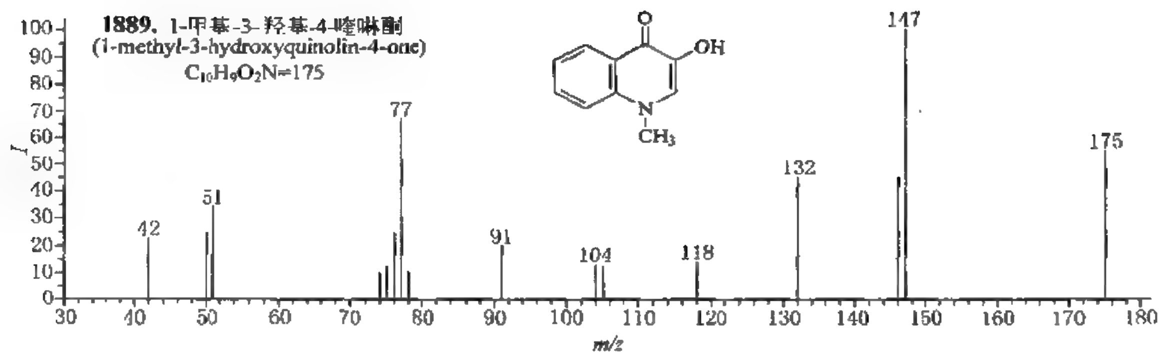



## 三、喹啉酮类

喹啉酮类化合物（1887～1889）都有强的 M－CO 和 M－CO－H 离子，在这两个离子的基础上再进行其他裂解。



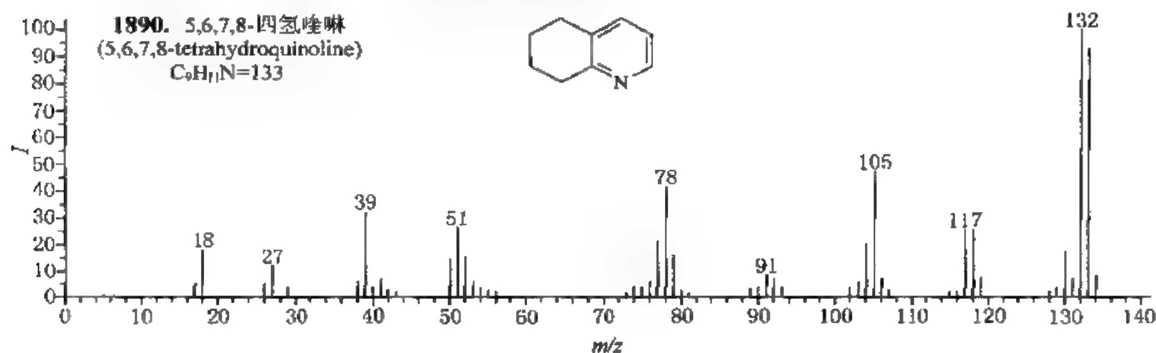



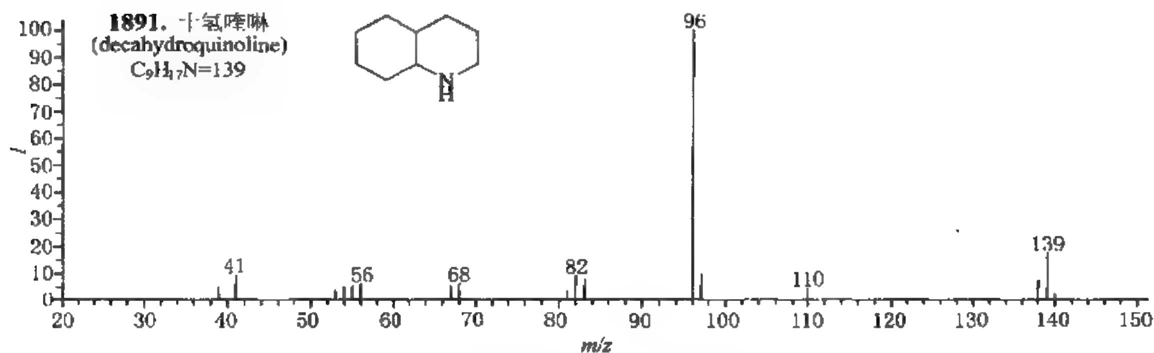



## 四、其他喹啉类

(1) 5,6,7,8-四氢喹啉（1890）的 RDA 裂解失去乙烯的离子明显，然后再失去 CHN 和乙炔。

(2) 十氢喹啉（1891）的主要裂解可能是失去 $CH_2CH_2NH$。




# 第三节 异喹啉类

## 一、简单取代的异喹啉类

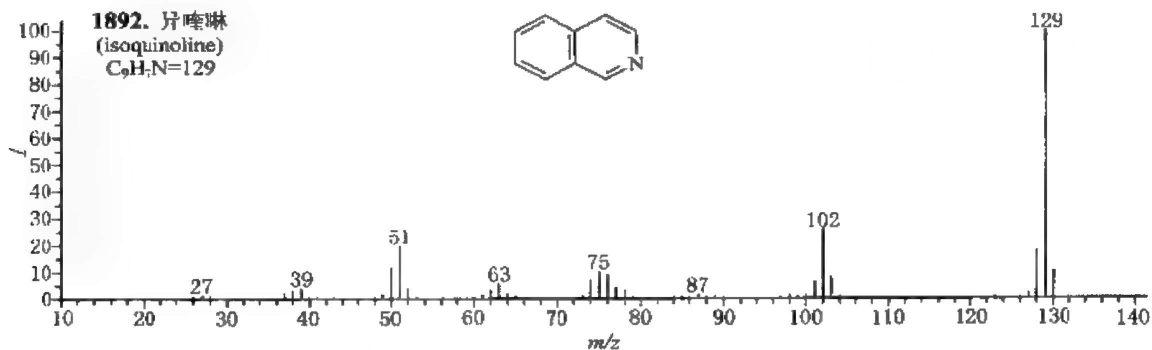
(1) 异喹啉（1892）本身的裂解途径是 $M-CHN-C_2H_2-H$。

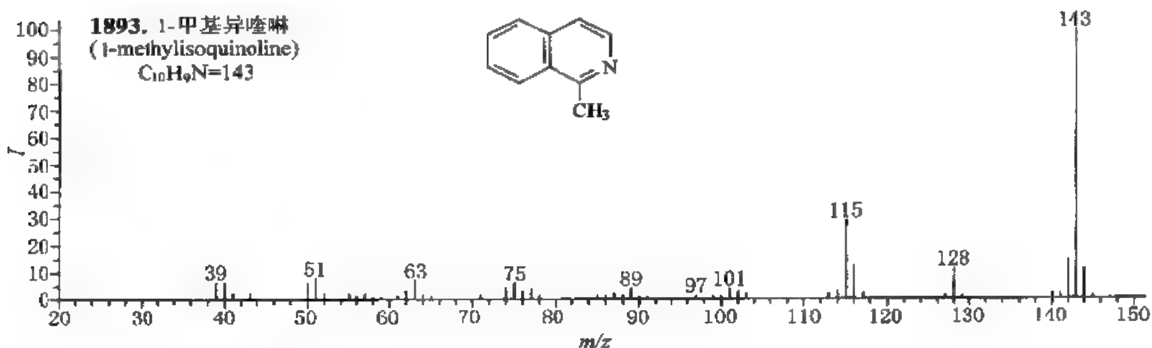
(2) 甲基异喹啉类（1893～1895）有三条裂解途径，即 $M-H-CHN-C_2H_2-C_2H_2$，

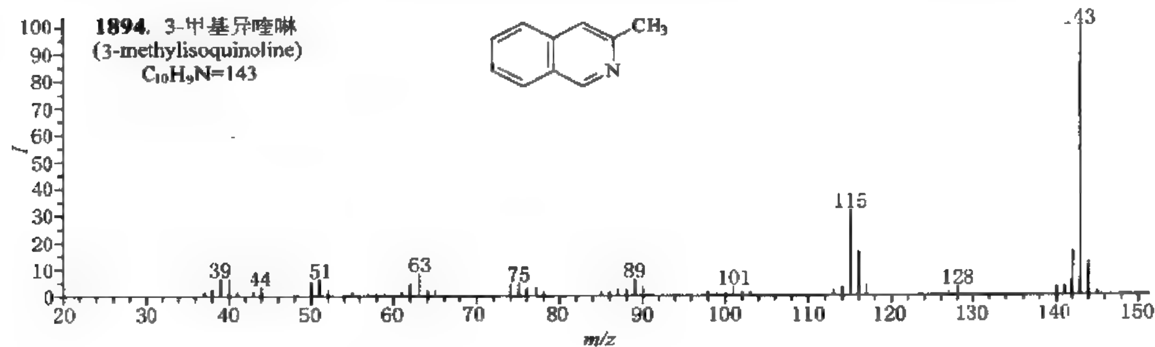
M$-CH_3-$CHN$-C_2H_2$和 M$-$CHN。

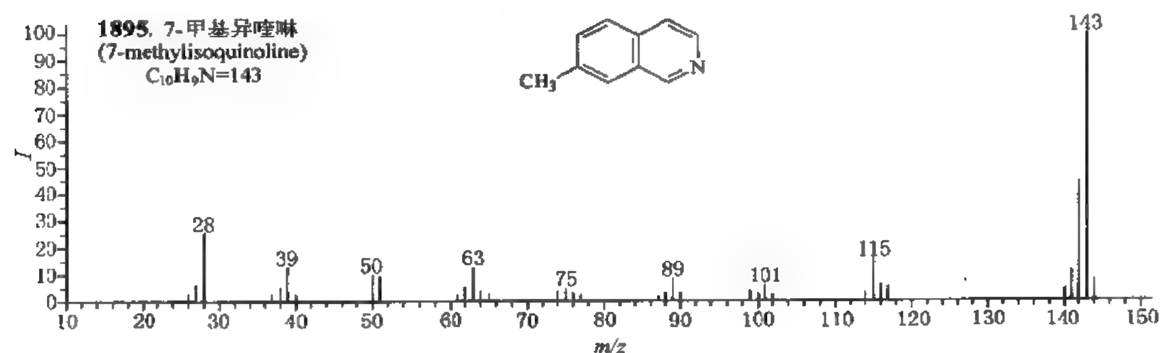
(3) 氨基异喹啉(1896～1902)有两条裂解途径，即 M$-$CNH$-$CHN 和 M$-$CNH$-$H$-$CHN $-C_2H_2$，另外都有明显的双电荷分子离子 $m/z$ 72。

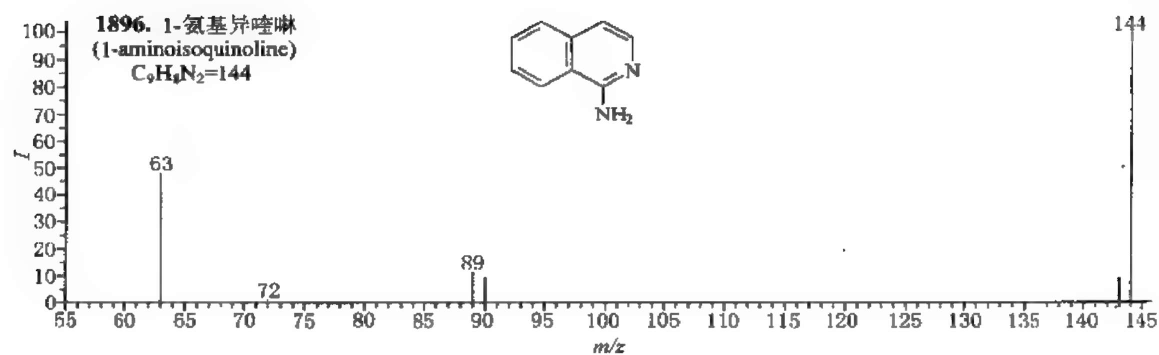
(4) 羟基异喹啉(1903，1904)都有明显的 M$-$CO 和 M$-$CO$-$H 离子，然后再失去 CHN 和乙炔。

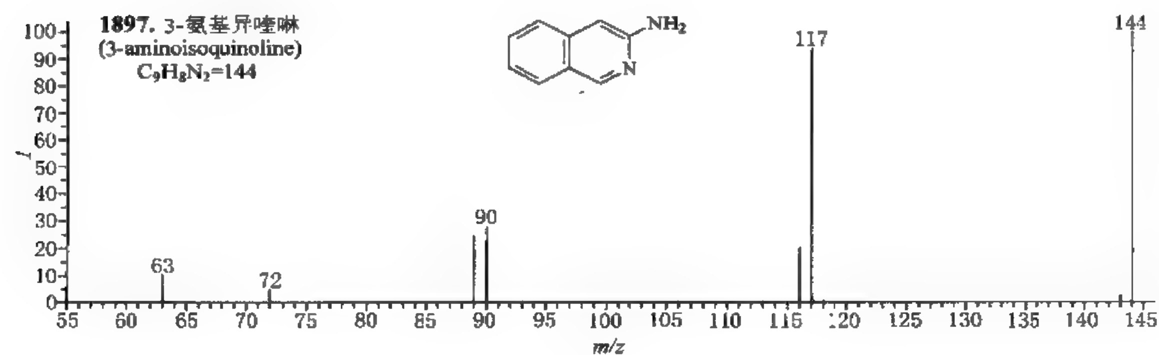


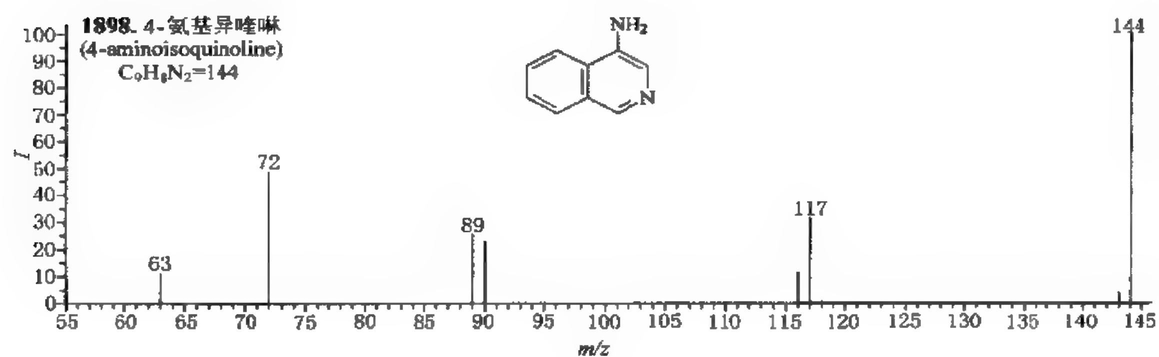



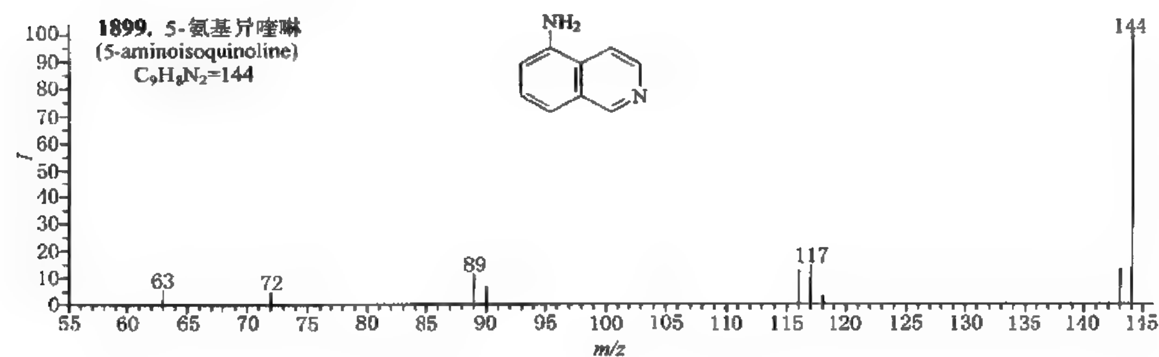



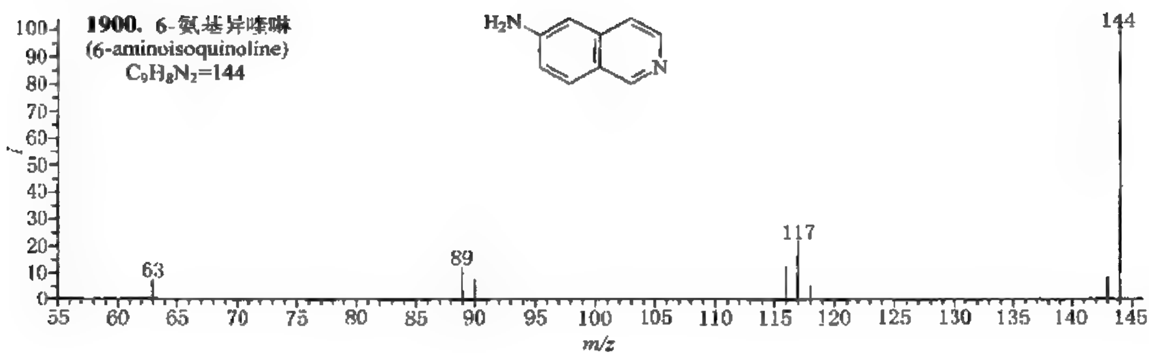



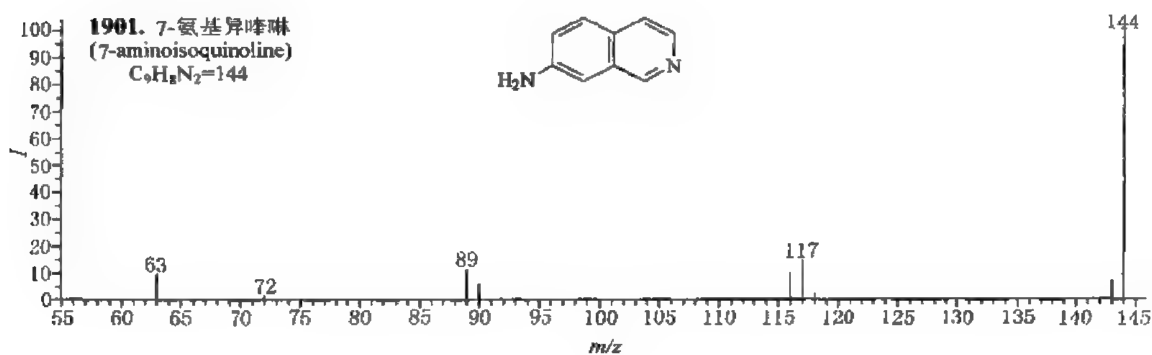

1896. 1-氨基异喹啉
(1-aminoisoquinoline)
$C_9H_8N_2$=144
N
$NH_2$
I
m/z
63
72
89
144

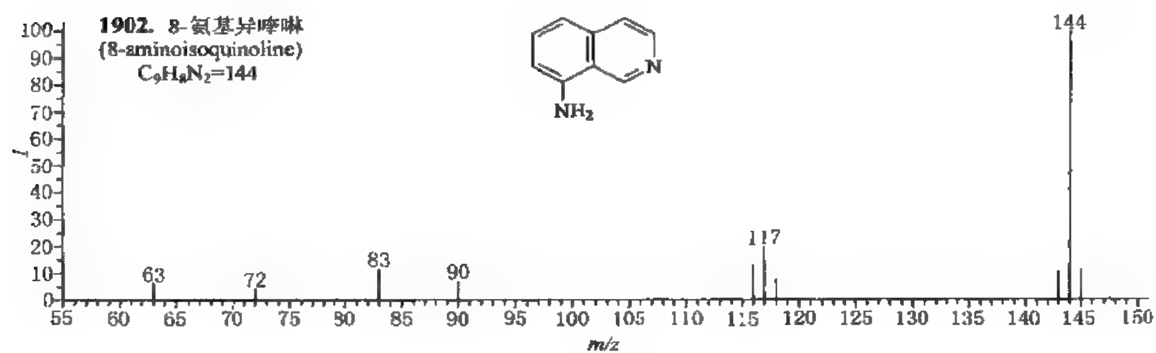

1897. 3-氨基异喹啉
(3-aminoisoquinoline)
$C_9H_8N_2$=144
$NH_2$
N
I
m/z
63
72
90
117
144

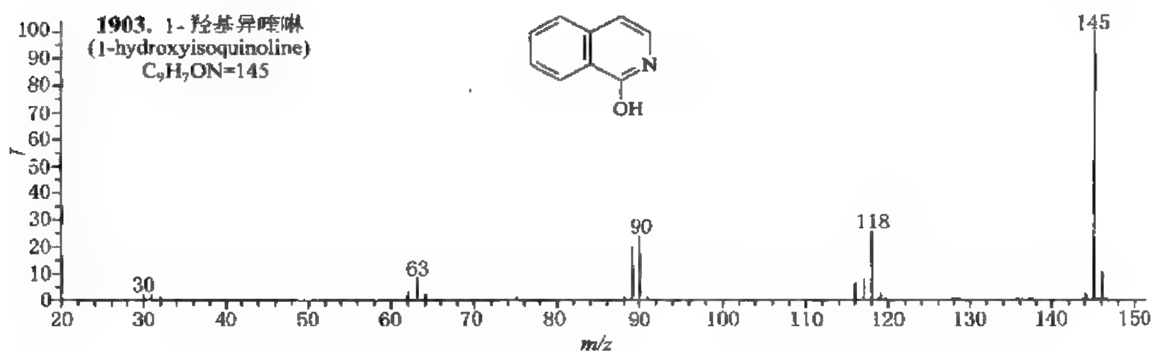

1898. 4-氨基异喹啉
(4-aminoisoquinoline)
$C_9H_8N_2$=144
$NH_2$
N
I
m/z
63
72
89
117
144

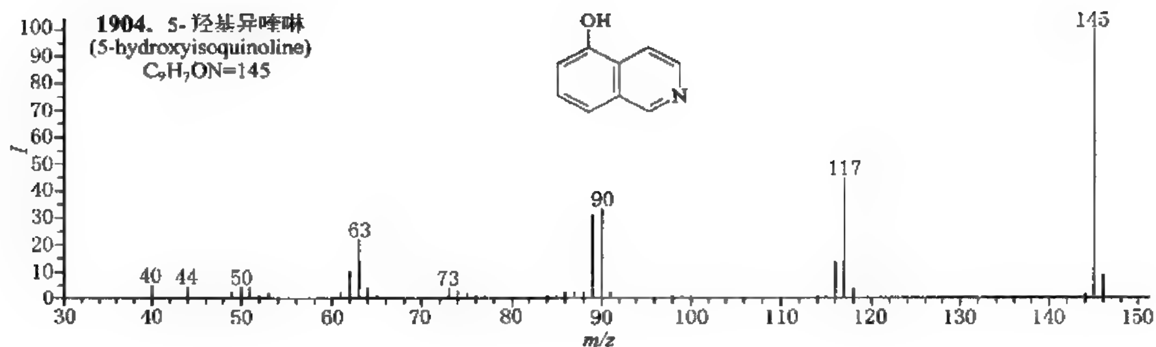

1899. 5-氨基异喹啉
(5-aminoisoquinoline)
$C_9H_8N_2$=144
$NH_2$
N
I
m/z
63
72
89
117
144


1900. 6-氨基异喹啉
(6-aminoisoquinoline)
C9H8N2=144
H2N
N
144
117
89
63
I
m/z


1901. 7-氨基异喹啉
(7-aminoisoquinoline)
C9H8N2=144
H2N
N
144
117
89
72
63
I
m/z


1902. 8-氨基异喹啉
(8-aminoisoquinoline)
C9H8N2=144
N
NH2
144
117
83
90
63
72
I
m/z

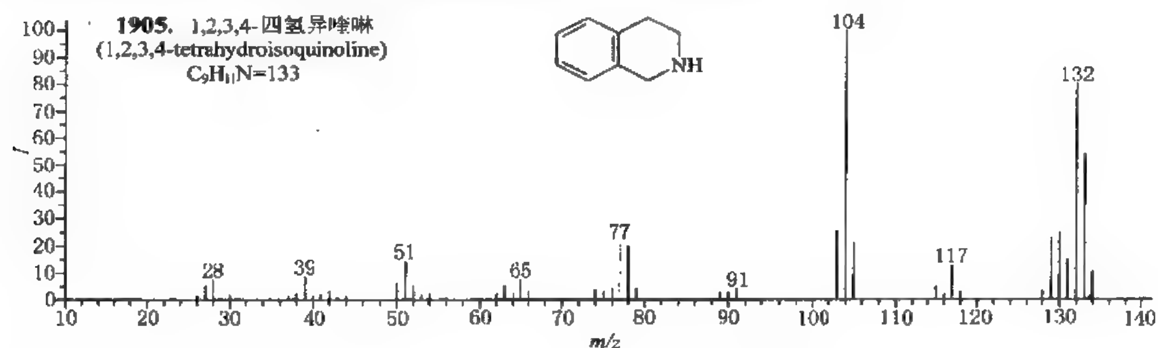

1903. 1-羟基异喹啉
(1-hydroxyisoquinoline)
C9H7ON=145
N
OH
145
118
90
63
30
I
m/z

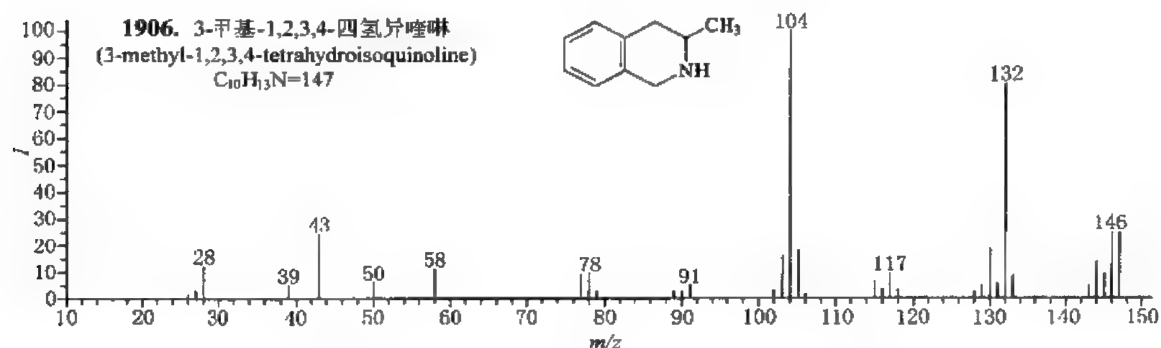


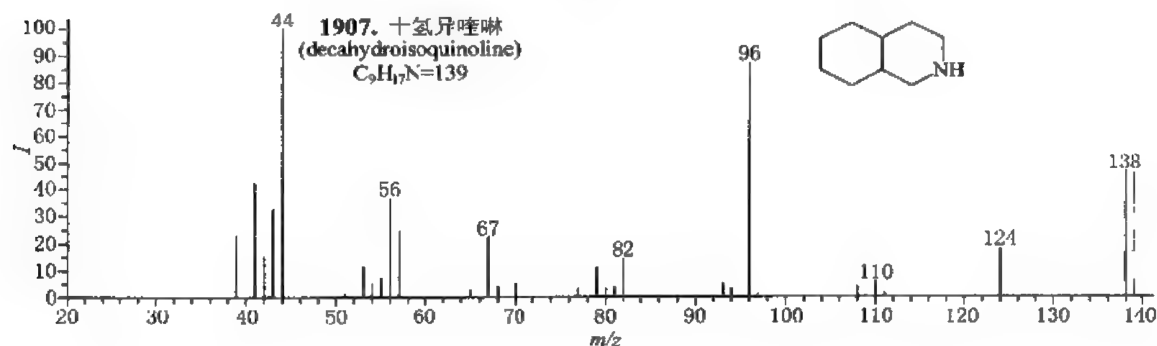

## 二、氢化异喹啉类

（1）1,2,3,4-四氢异喹啉（1905）及其甲基取代物（1906）都有明显的 RDA 裂解，失去的是 $CH_2NH$ 和 $CH_3CHNH$。

（2）十氢异喹啉（1907）的主要离子是失去 $CH_2CH_2NH$。



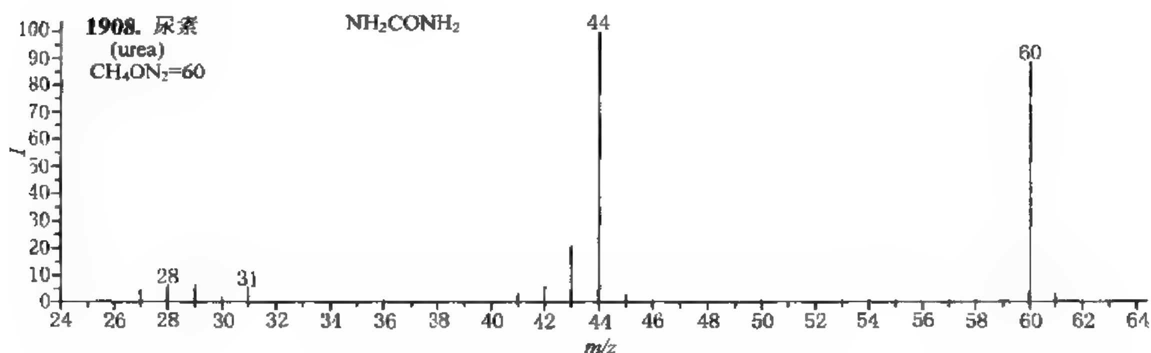



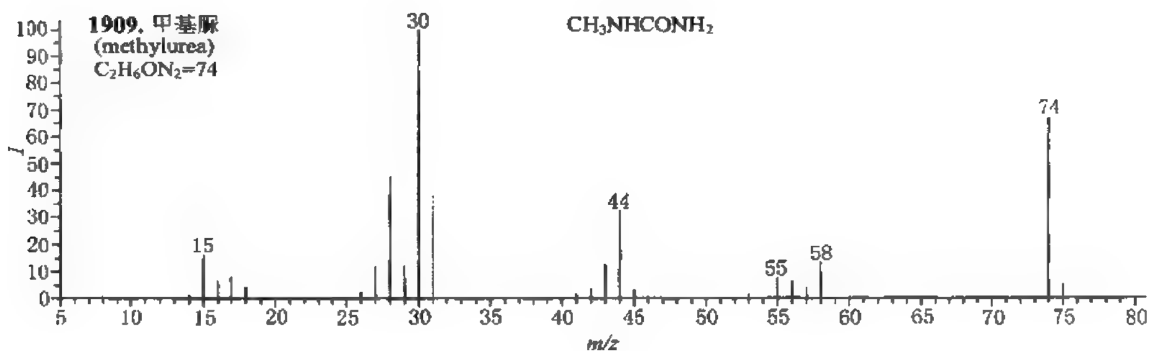
# 第十三章　脲、胍和肟类

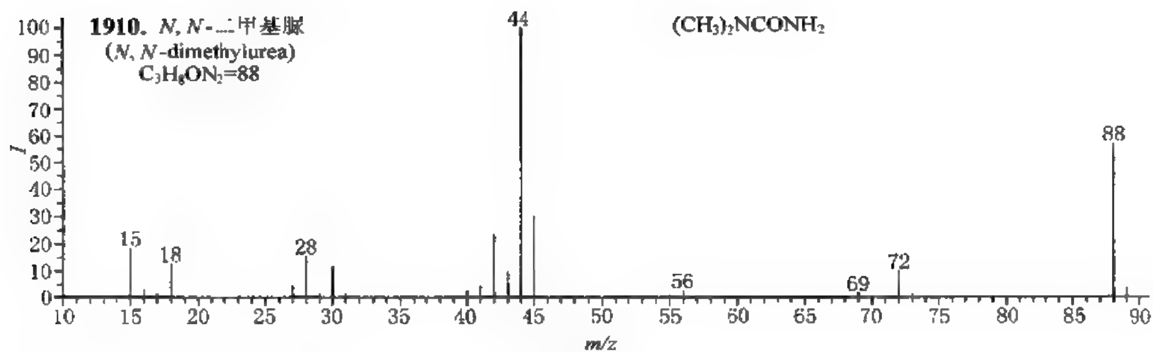
## 第一节　脲　和　胍

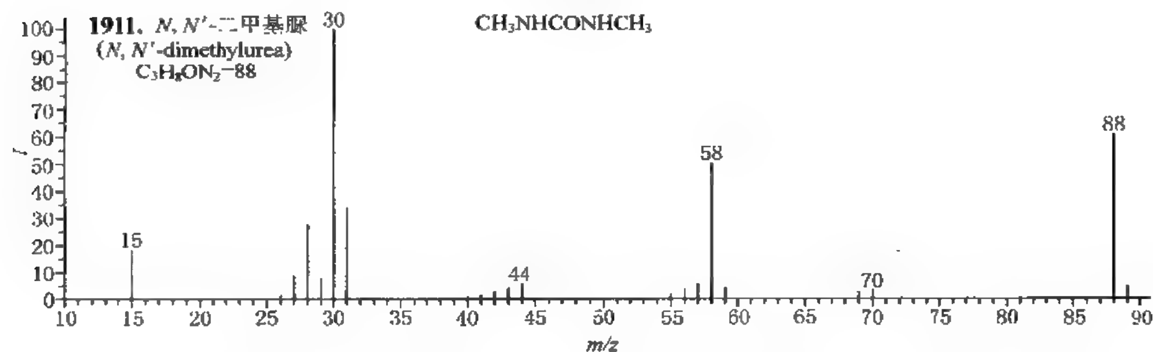
### 一、脲　　类

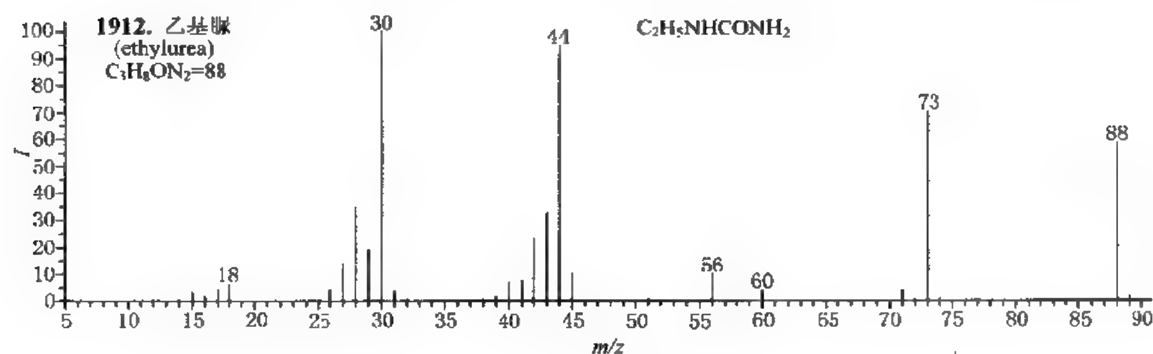
尿素（1908）本身有强峰 M－$NH_2$ 离子 $m/z$ 44，它的结构是 $NH_2C\dot{O}$。甲基尿素（1909）仍有 M－$NH_2$ 离子（$m/z$ 58），也有离子 $m/z$ 44，但又增加了 $CH_2{=}\overset{+}{N}H_2$ 离子。$N$，$N$-二甲基尿素（1910）除有 M－$NH_2$ 离子外，尚有强峰 $m/z$ 44，此离子可能含有两种成分，即 $C\bar{O}NH_2$ 和 $CH_3\overset{+}{N}HCH_2$。$N$，$N'$-二甲基尿素（1911）的两个碎片离子是 $m/z$ 58（$CH_3NHC\bar{O}$）和30（$CH_2\overset{+}{N}H_2$）。$N$-乙基尿素（1912）有三个重要的碎片离子，即 $m/z$ 73（M－$CH_3$），$m/z$ 44（$C\overset{+}{O}NH_2$ 和 $CH_3CH\tilde{N}H_2$）和 $m/z$ 30（$CH_2\overset{+}{N}H_2$）。所有这些离子都是 $\alpha$-裂解的产物。



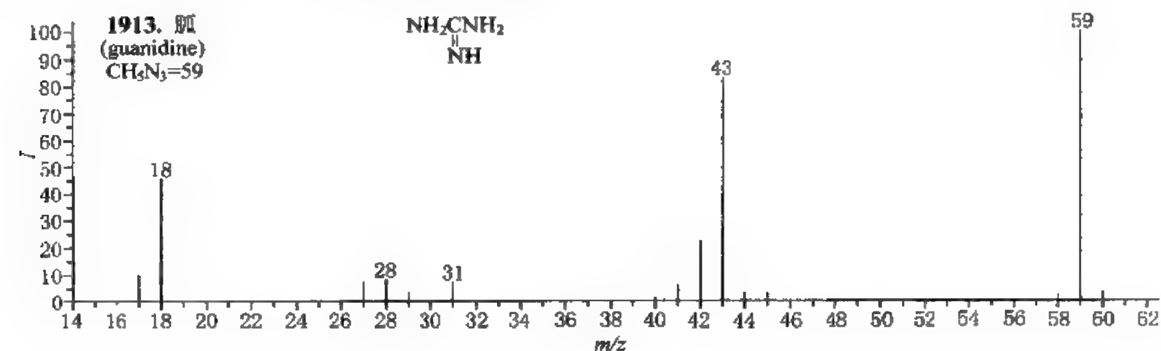


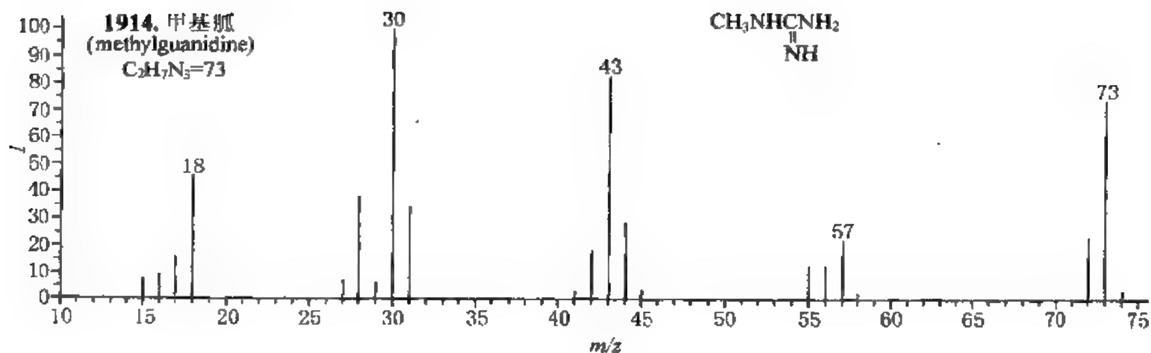




## 二、胍　类

胍（1913）本身只有一个重要的碎片离子 $M-NH_2$，甲基胍（1914）有三个重要的碎片离子，即 $M-NH_2$，$M-CH_3NH$ 和 $CH_2\overset{+}{N}H_2$。

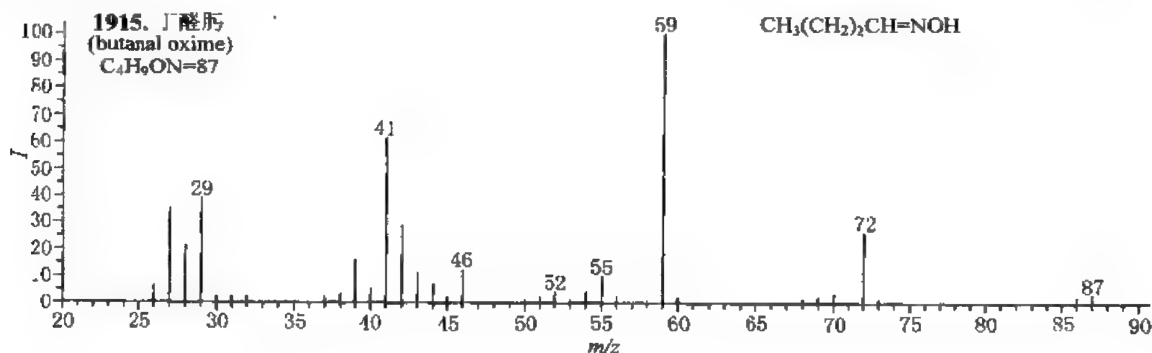


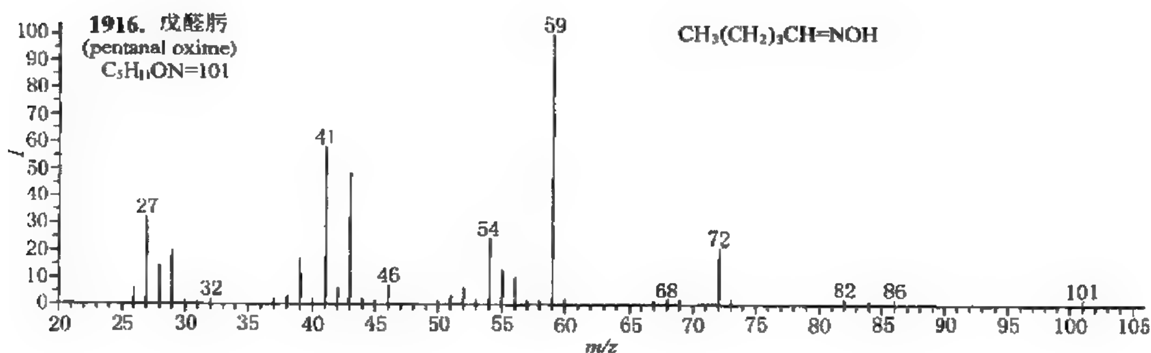



## 第二节　肟　　类

### 一、醛　肟　类

醛肟主要是失去烷基，自丁醛肟（1915）开始，以上各肟能进行麦氏重排裂解失去烯类得离子 $m/z$ 59。



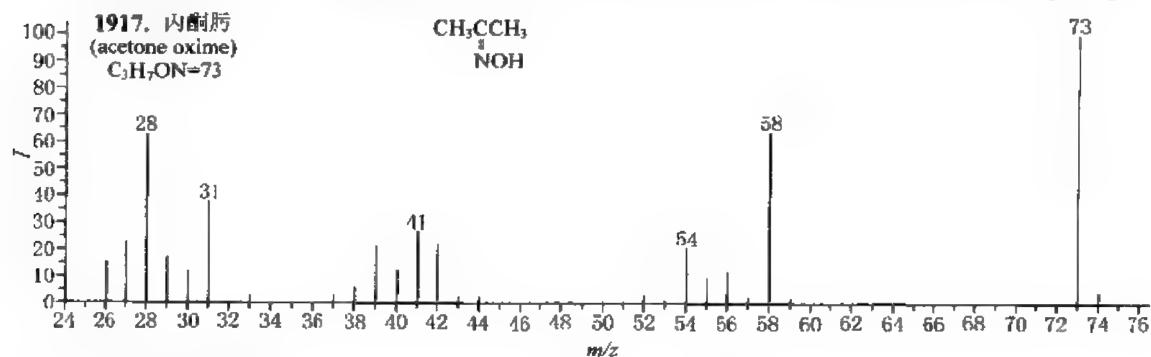



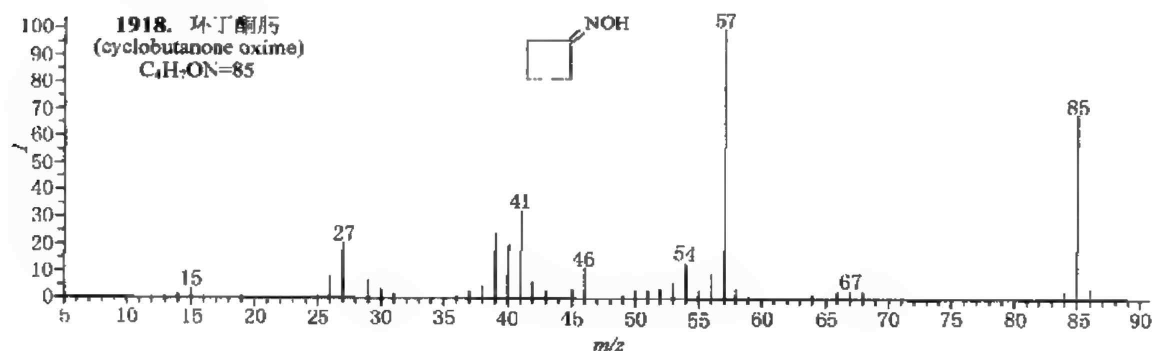

### 二、酮　肟　类

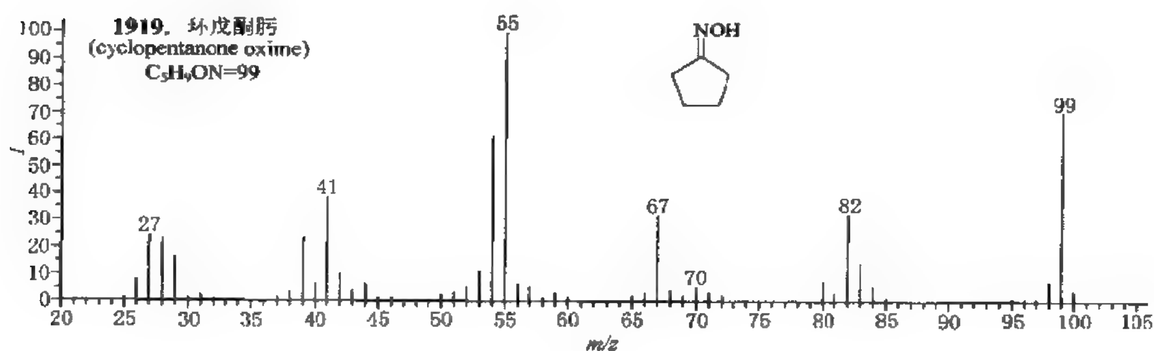
（1）丙酮肟（1917）的主要裂解是失去甲基。

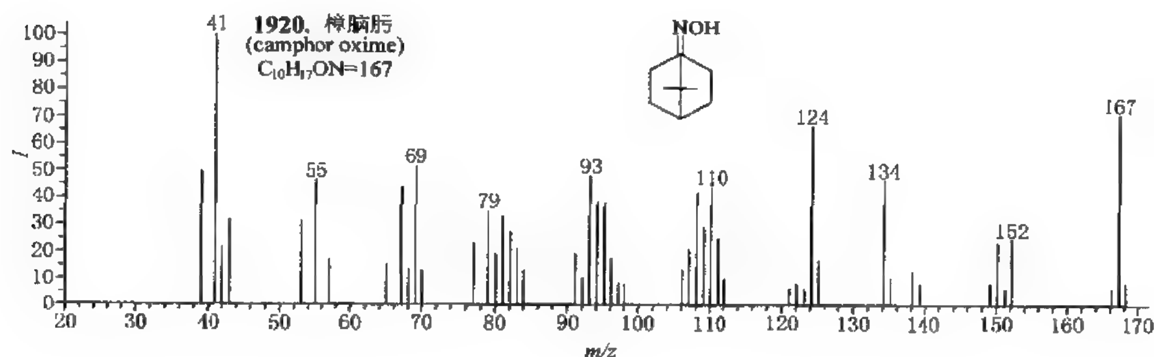
（2）环戊酮肟（1919）的三个裂解途径是 M－OH，M－NHOH 和 M－OH－$C_2H_3$。

（3）樟脑肟（1920）的裂解是 $M-CH_3$，$M-OH$，$M-CH_3-H_2O$ 和 $M-CH_3-C_2H_4$。



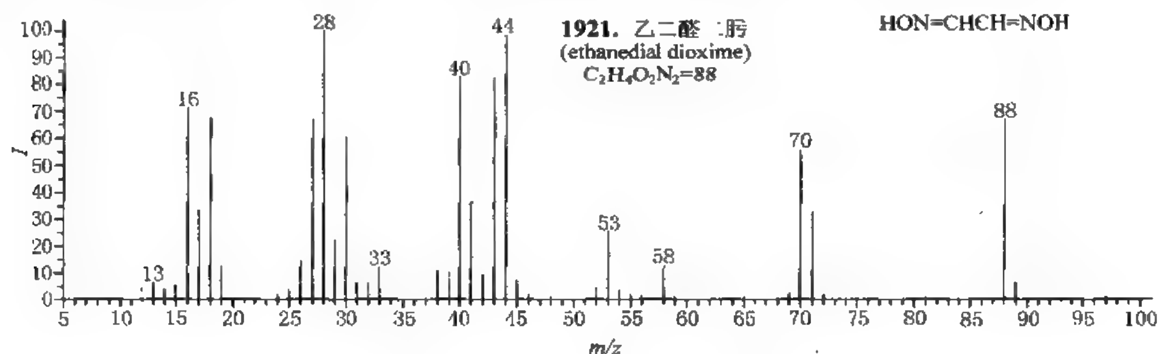



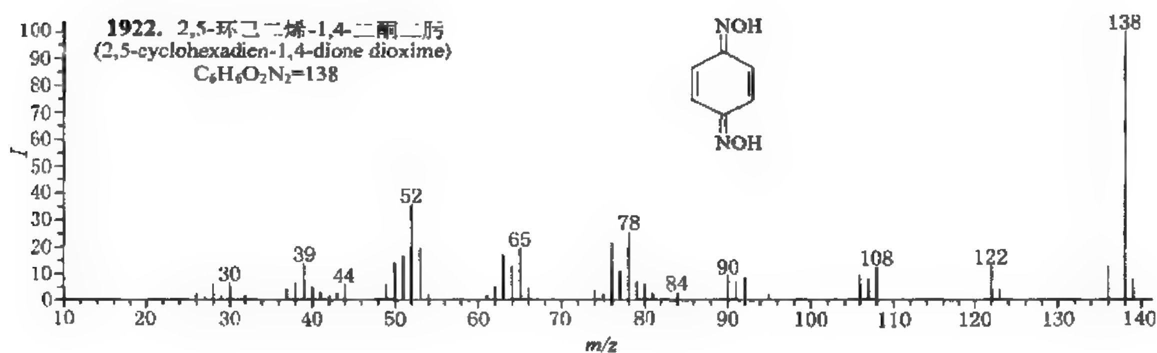



## 三、二 肟 类

（1）乙二醛二肟（1921）的裂解是 M－OH，M－$H_2O$ 和分子离子的对半裂解。

（2）2,5-环已二烯-1,4-二酮二肟（1922）的裂解是失去乙炔，类似对苯醌（2456）的裂解，其他裂解是 M－NO－NO－$C_2H_2$，分别得离子 $m/z$ 108，78 和 $m/z$ 52。



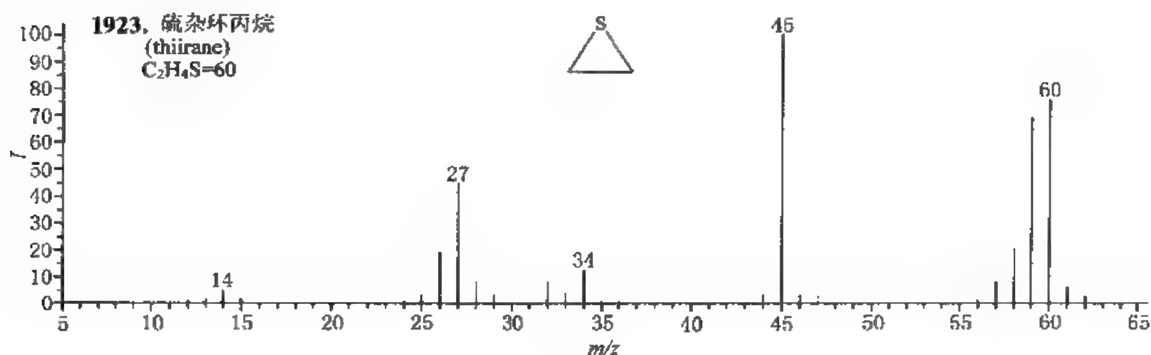
# 第十四章　含硫化合物

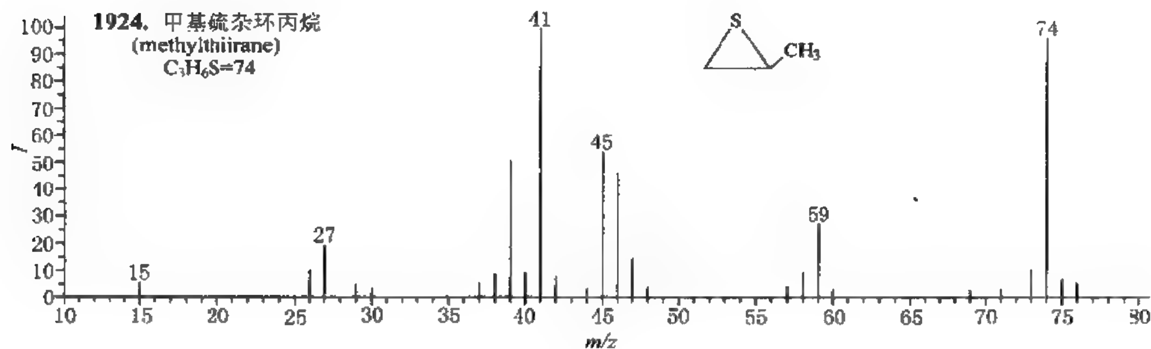
## 第一节　硫杂环烷类

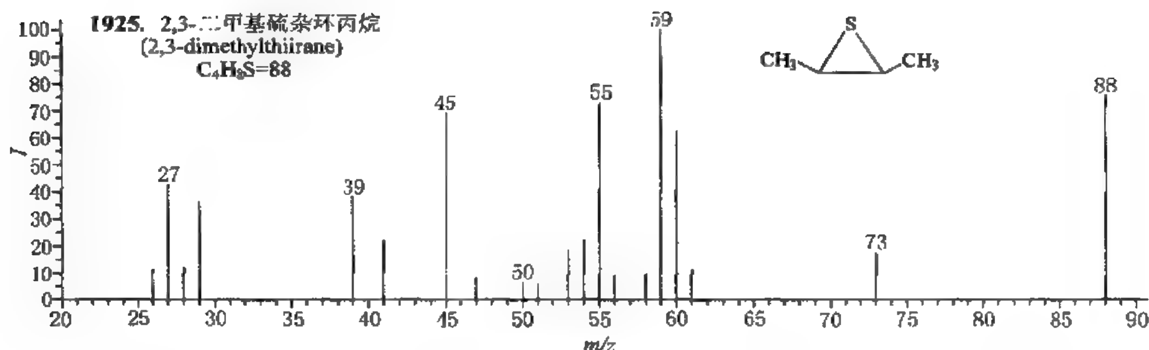
### 一、硫杂环丙烷类

（1）硫杂环丙烷（1923）本身只有两个重要碎片离子，即 M－H 和 M－$CH_3$，后者具有硫代甲酰基结构：$CH{\equiv}\overset{+}{S}$。

（2）甲基和二甲基硫杂环丙烷（1924，1925）除有失去烷基的离子外，前者也有离子 $CH{\equiv}\overset{+}{S}$，且伴有 $CH_2{=}S^{+\cdot}$ 和 $CH_2{=}\overset{+}{S}H$ 离子，三者分别为 *m/z* 45，*m/z* 46 和 *m/z* 47。后者尚具有这 3 个离子的甲基取代的离子，即 $CH_3C{\equiv}\overset{+}{S}$（*m/z* 59），$CH_3CH{=}S^{+\cdot}$（*m/z* 60）和 $CH_3CH{=}\overset{+}{S}H$（*m/z* 61）。



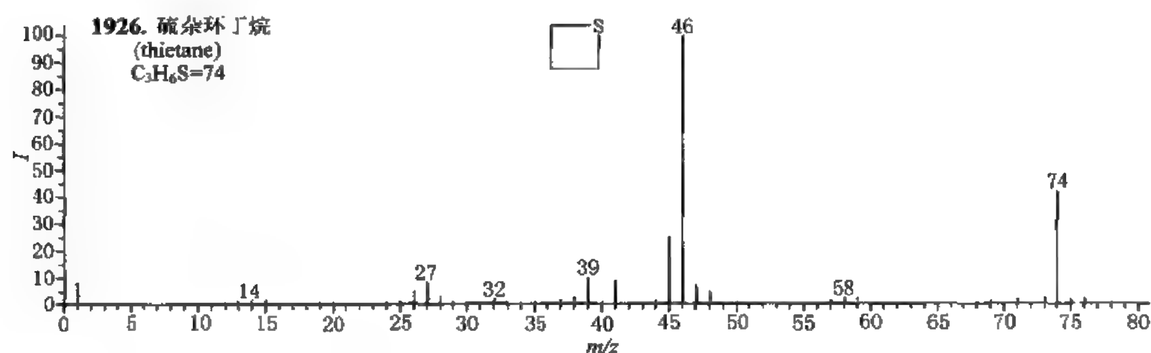



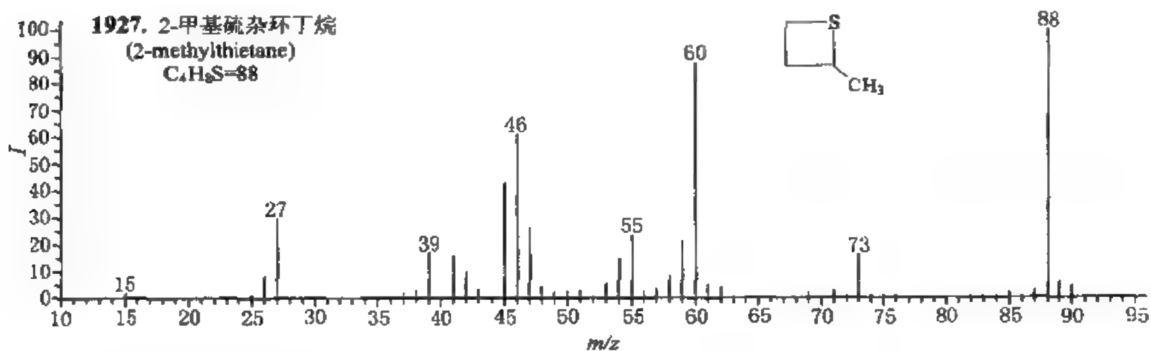


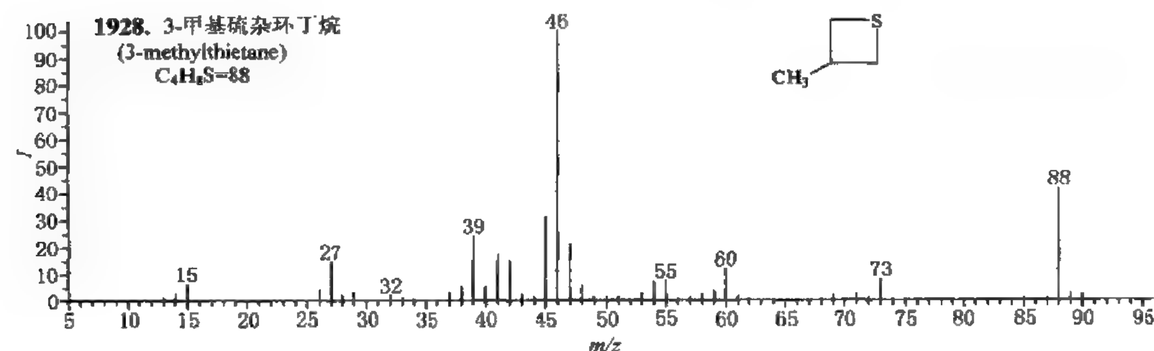

## 二、硫杂环丁烷类

（1）硫杂环丁烷（1926）本身也只有离子 $m/z$ 45，$m/z$ 46 和 $m/z$ 47，结构同上。

（2）甲基硫杂环丁烷（1927，1928）与二甲基硫杂环丙烷（1925）一样，也具有两套离子，即 $m/z$ 45，$m/z$ 46 和 $m/z$ 47 以及 $m/z$ 59，$m/z$60 和 $m/z$ 61，结构也同上述。



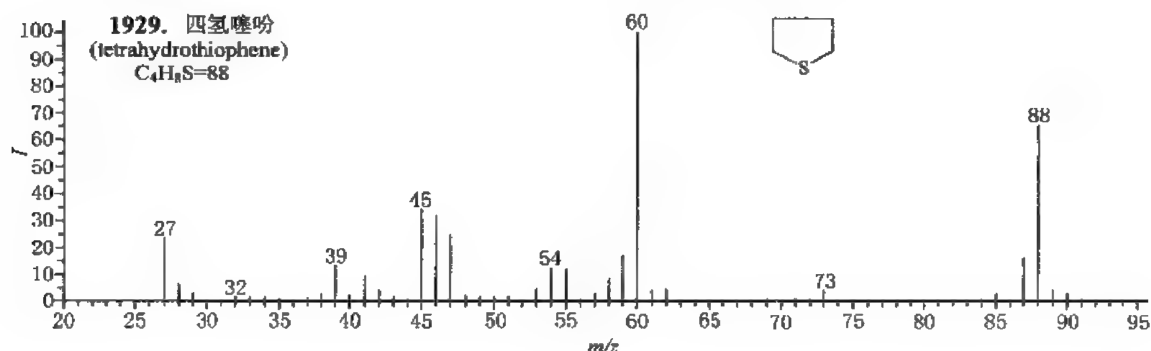



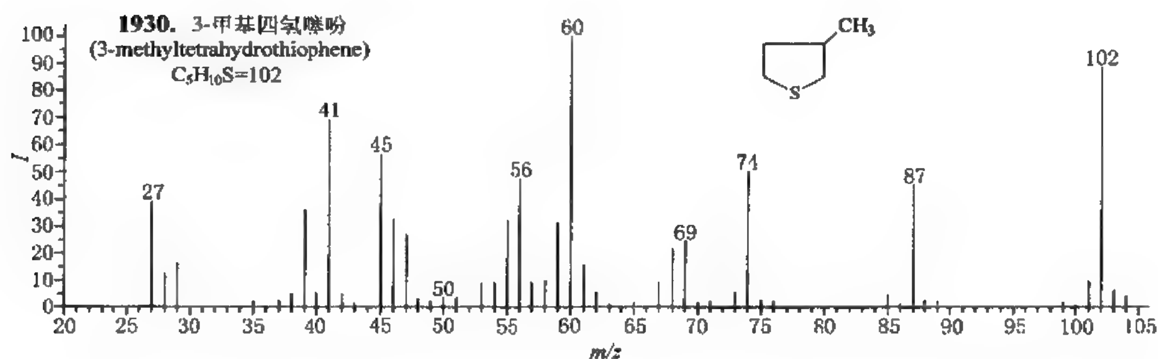
## 三、四氢噻吩类

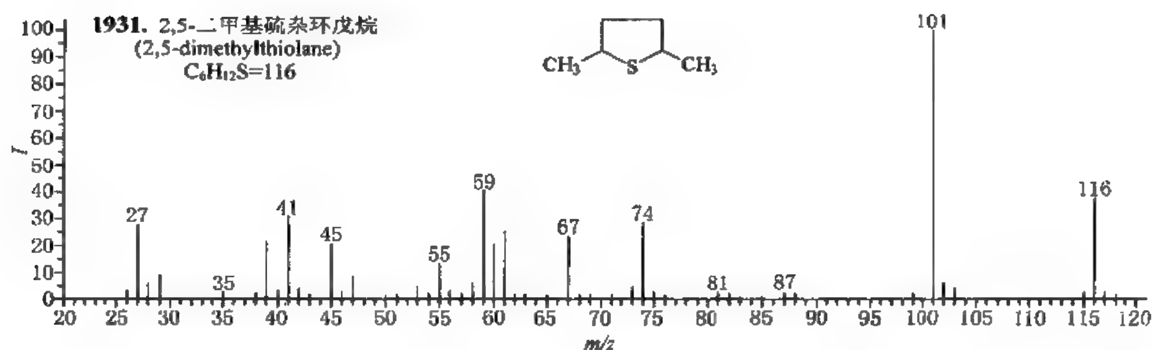
（1）四氢噻吩(1929)也有 $m/z$ 45，$m/z$ 46 和 $m/z$ 47 三个离子，离子 $m/z$ 60 为 $M-C_2H_4$，它可能有硫杂环丙烷（1923）的结构。

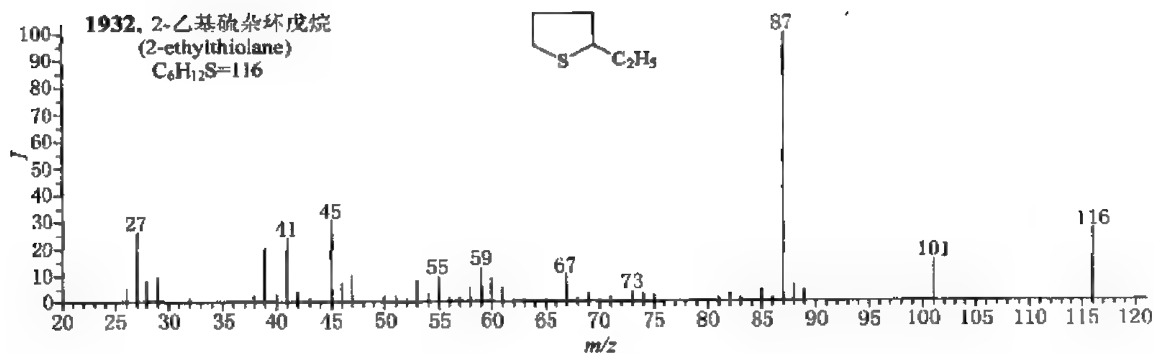
（2）甲基和二甲基四氢噻吩（1930，1931）的质谱中，以上各离子都存在，但又增加了一个离子 $m/z$ 74，它可能有甲基硫杂环丙烷的结构。

（3）2-乙基硫杂环戊烷（1932）的主要离子是 α-裂解失去乙基生成的离子 $m/z$ 87。



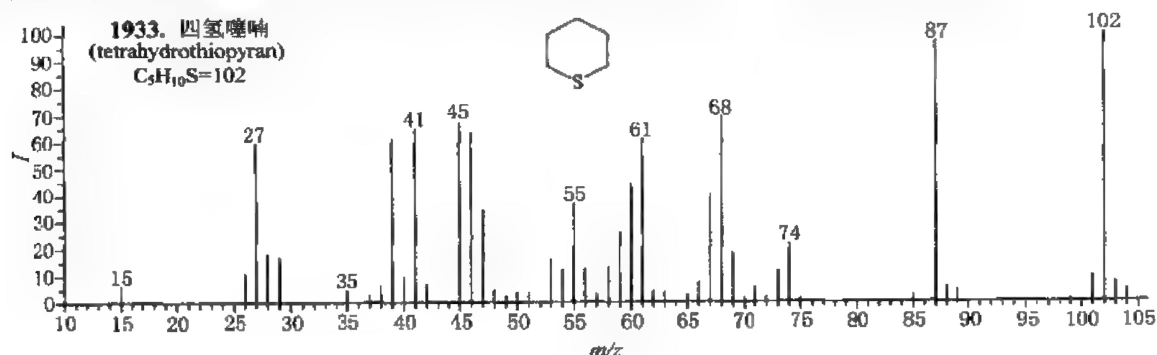



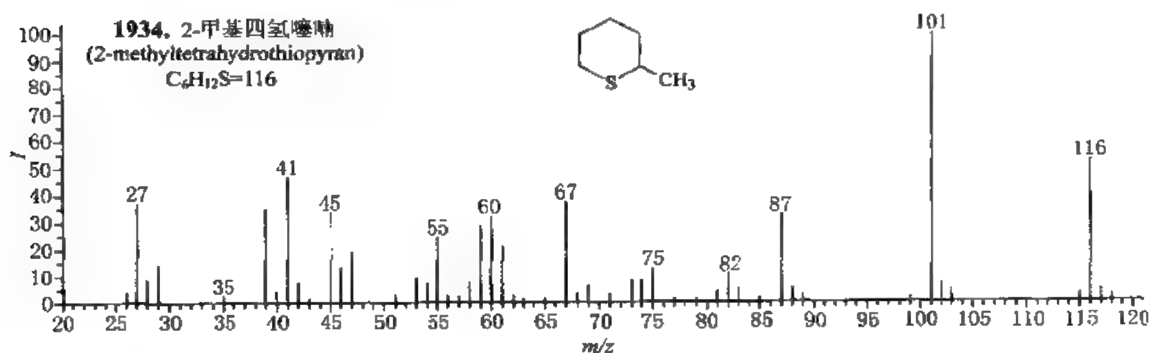



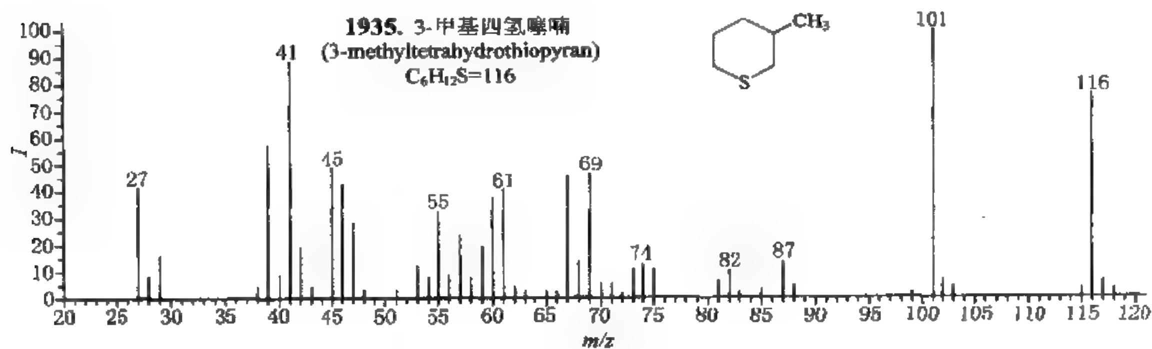


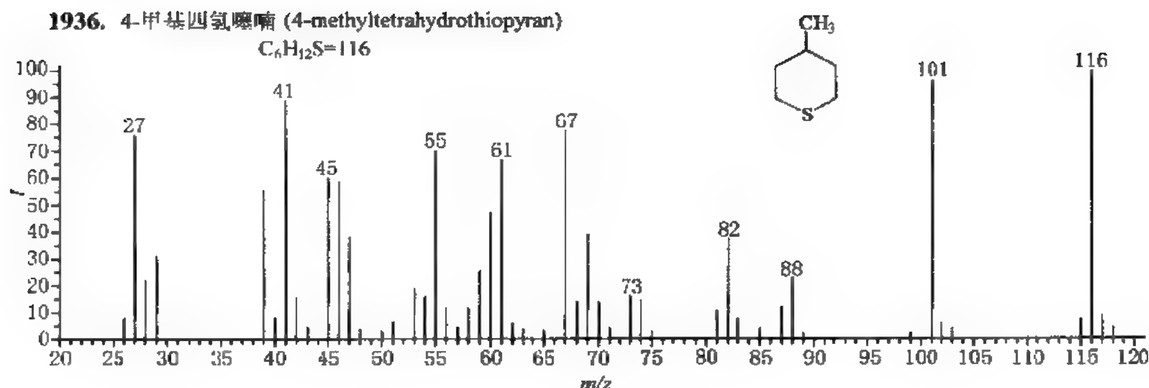

## 四、四氢噻喃类

四氢噻喃（1933）也有上述的三套离子，但似又增加了 M－$H_2S$ 离子（*m/z* 68）。甲基四氢噻喃类化合物（1934～1936）的 M－$CH_3$ 离子很强，以上各类型离子也都存在。



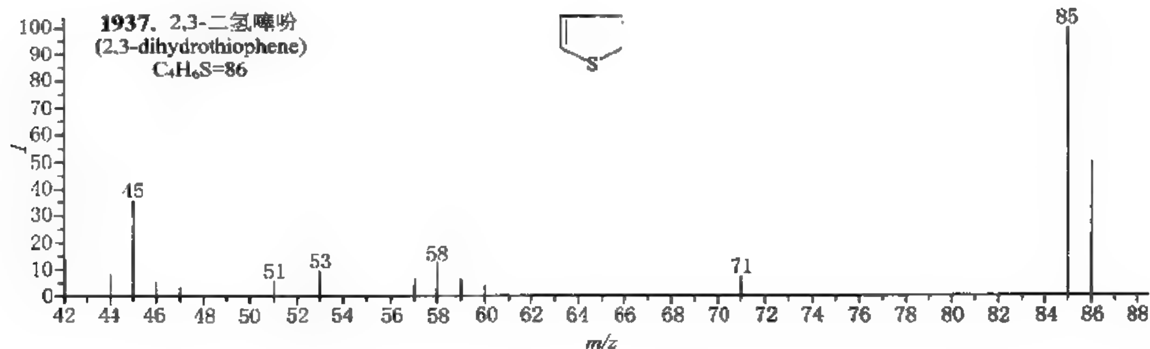



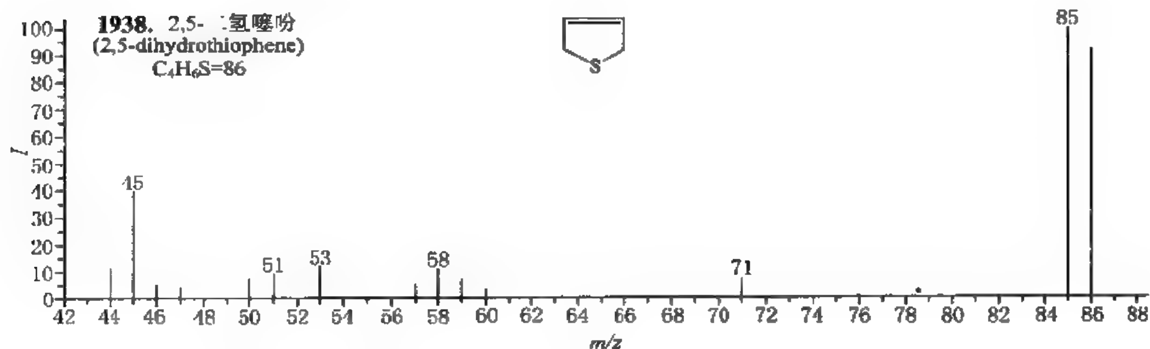


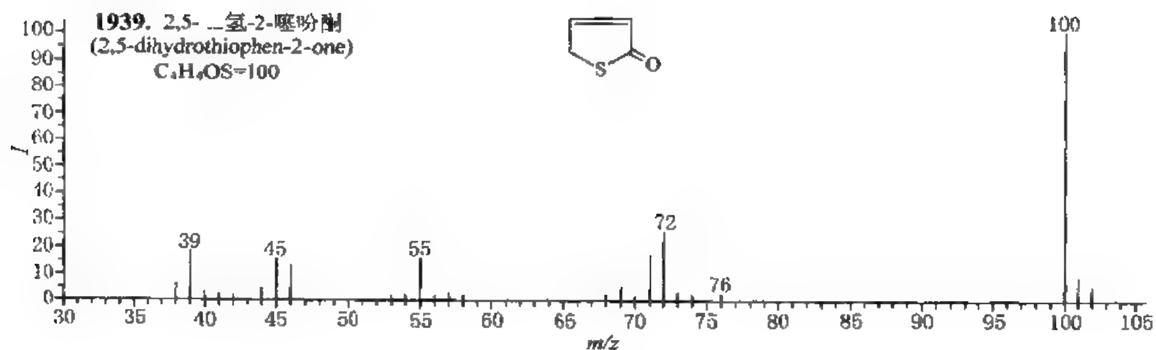

## 五、二氢噻吩类

(1) 二氢噻吩类化合物（1937，1938）有三个重要的碎片离子，即 $M-CH_3$，$M-C_2H_4$ 和 $m/z$ 45，第二个离子可能具有 $\overset{+\cdot}{S}$ 结构，第三个离子仍然是硫代甲酰基离子。

(2) 二氢-2-噻吩酮（1939）的 M－CO 和 M－CO－H 离子很明显，另有离子 $m/z$ 45，$m/z$ 46和 $m/z$ 55，后一离子可能有 $CH_2{=}CH{-}\overset{+}{C}O$ 结构。

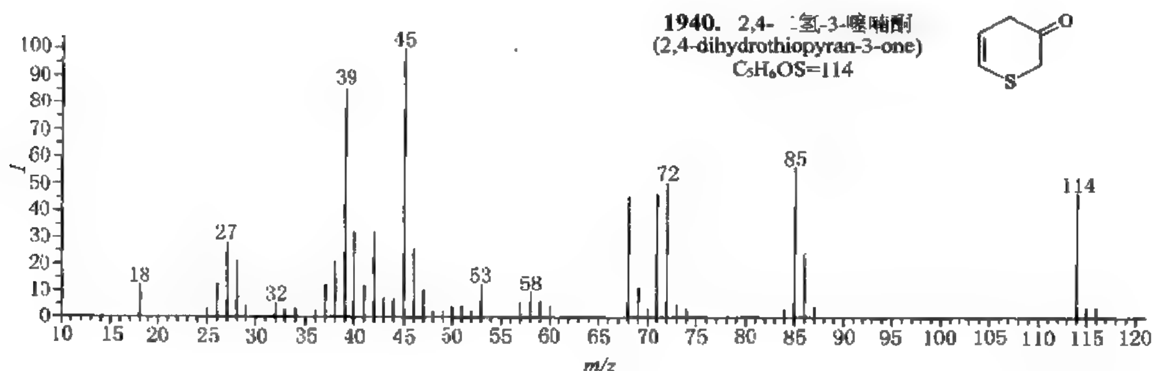


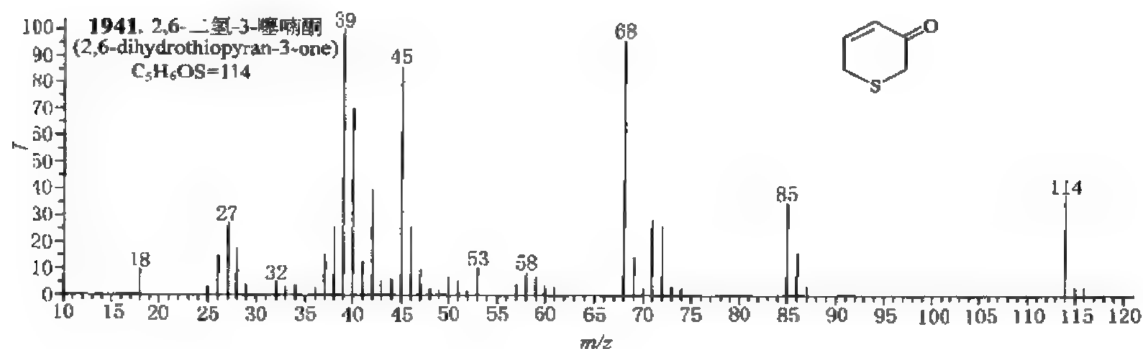






## 六、二氢噻喃酮类

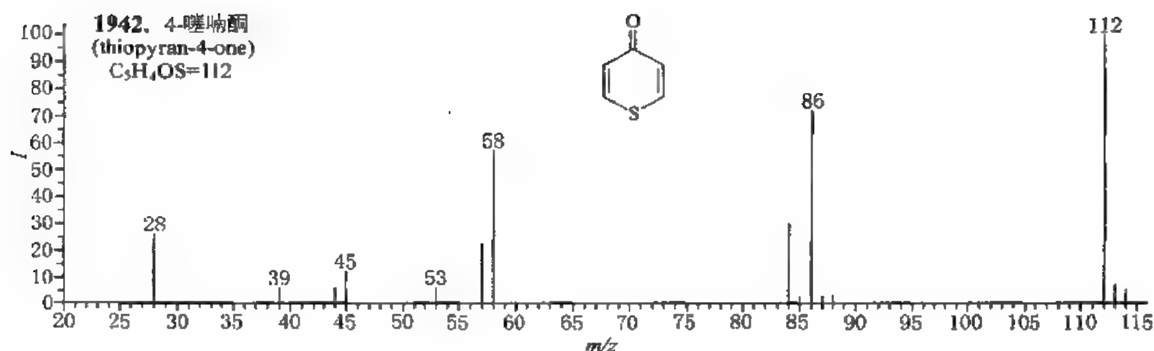
二氢噻喃酮类化合物（1940，1941）能进行 RDA 裂解，或失去 $CH_2CO$，或失去 $CH_2S$，这取决于双键的位置。



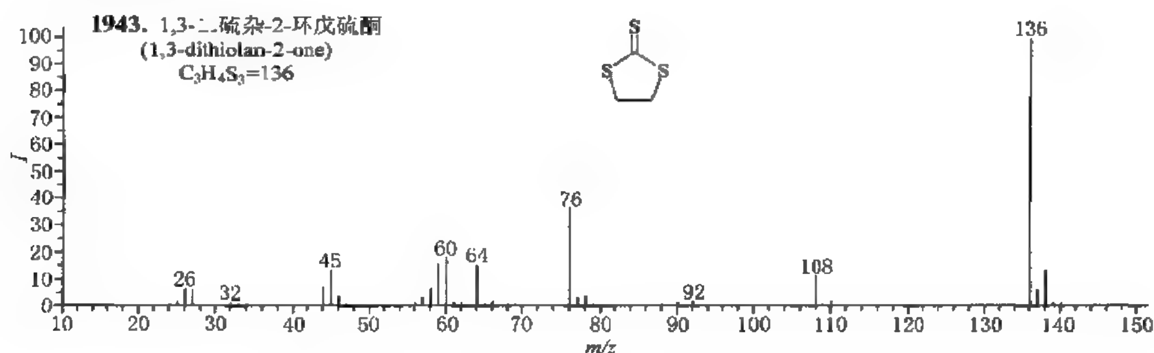

## 七、噻喃酮类

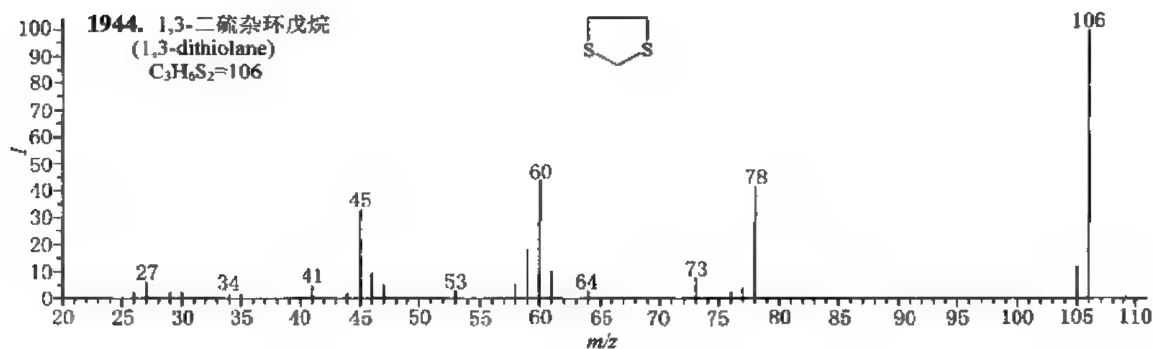
4-噻喃酮（1942）的裂解类似于对苯醌（2456）的，即能失去乙炔、一氧化碳和各再失去一氧化碳和乙炔。




## 八、1,3-二硫杂环戊烷类

1,3-二硫杂环戊烷类（1943，1944）除有 $m/z$ 45、46、47 和 $m/z$ 59、60、61 两套离子外，又增加了 $M-C_2H_4$ 离子，后者可能有二硫杂环丙烷的结构：S—S。离子 $m/z$ 64 是二硫杂化合物的质谱特征，它是 $S_2$ 离子。1,3-二硫杂-2-环戊硫酮（1943）的主要离子 $m/z$ 76 可能具有二硫化碳结构。



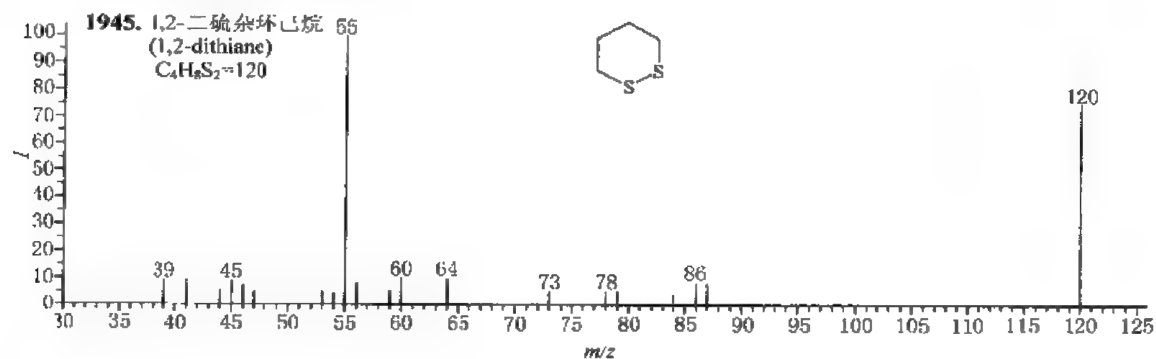

## 九、二硫杂环己烷类

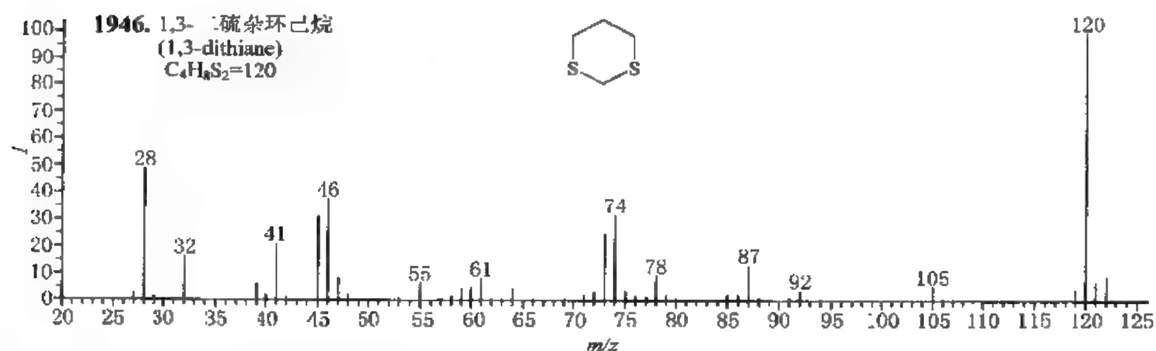
（1）1,2-二硫杂环己烷（1945）的特征离子是 $M-S_2-H$。

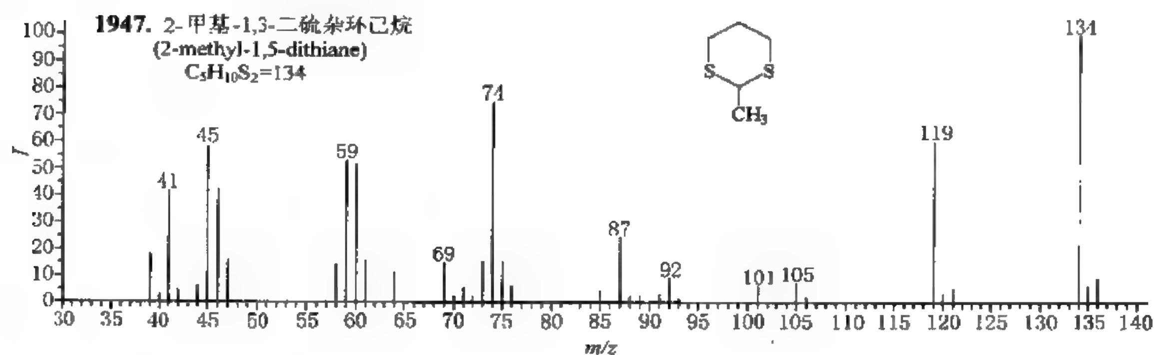
（2）1,3-二硫杂环己烷（1946）的主要离子是 $m/z$ 45、46、47、59、60、61、73 和 $m/z$ 74，

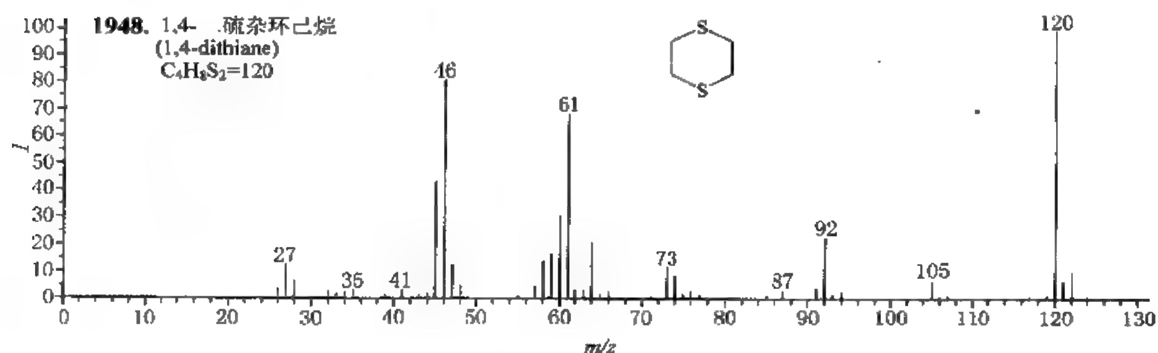
后两者的结构分别为 $^{+}$S⌐ 和 $^{+}$S-⌐ 。

（3）甲基取代的二硫杂环己烷（1947）有明显的 $M-CH_3$ 离子，其他同上。1,4-二硫杂环己烷（1948）的裂解也同上述。



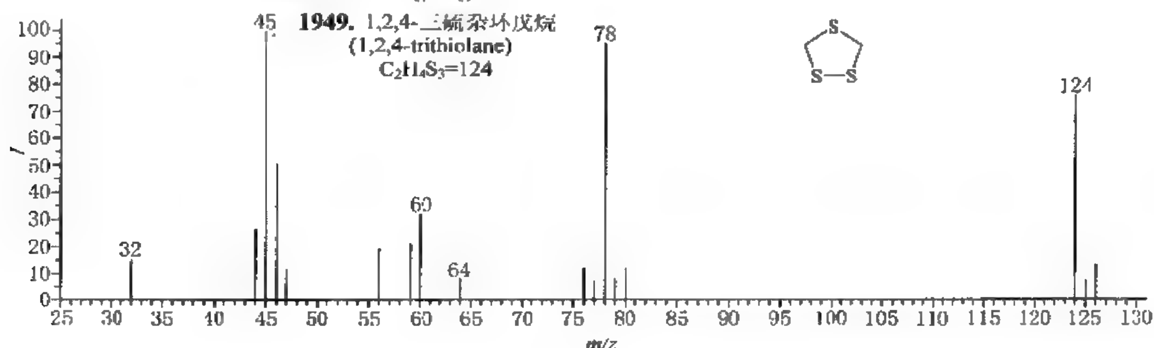



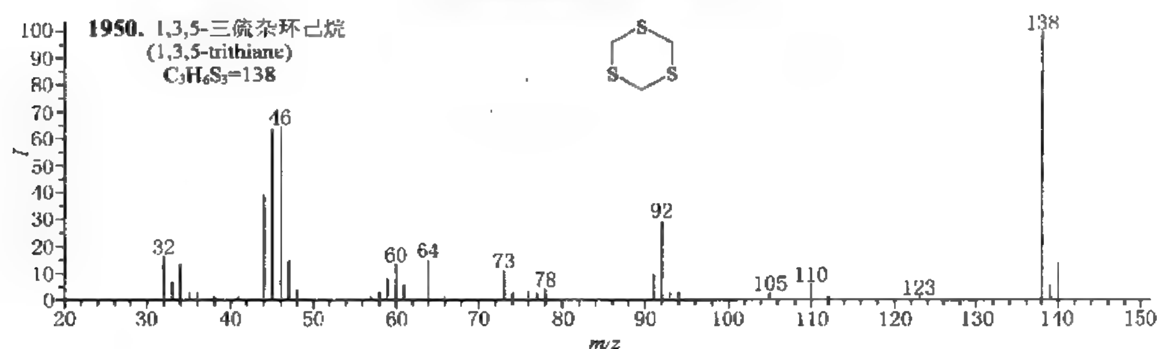
## 十、三硫杂环戊烷类

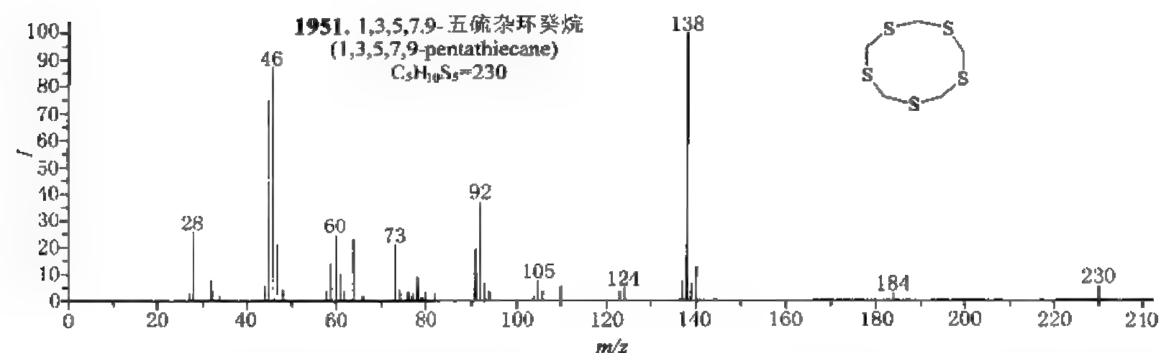
三硫杂环戊烷（1949）除有 *m/z* 45、46、47、59、60 和 61 离子外，也有 M－$CH_2S$ 离子 *m/z* 78，结构也是二硫杂环丙烷 S—S。




## 十一、三硫杂环己烷和多硫杂环烷类

这类化合物（1950，1951）的主要裂解是依次失去 $CH_2S$。

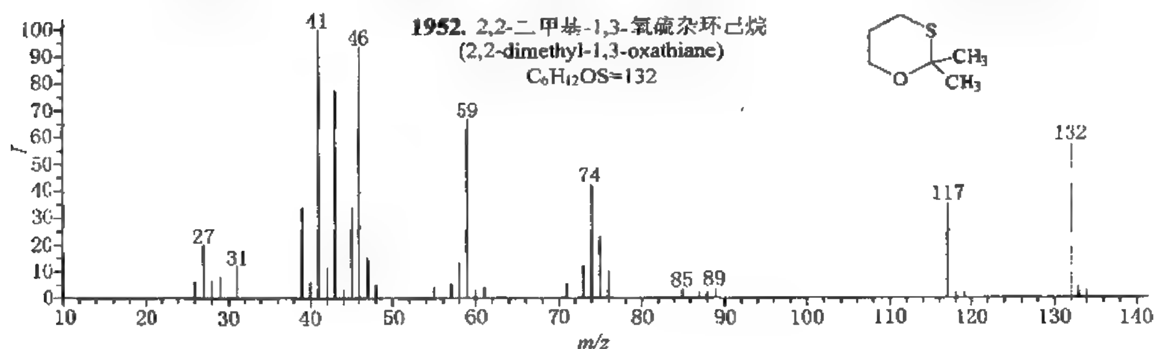


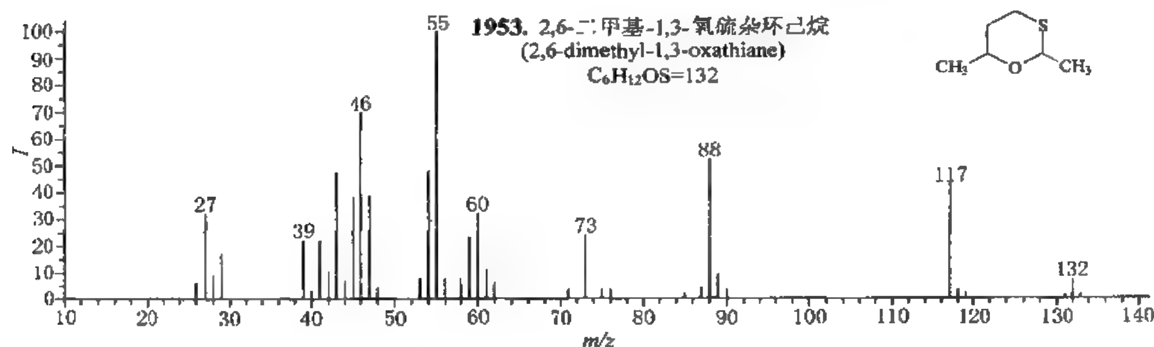



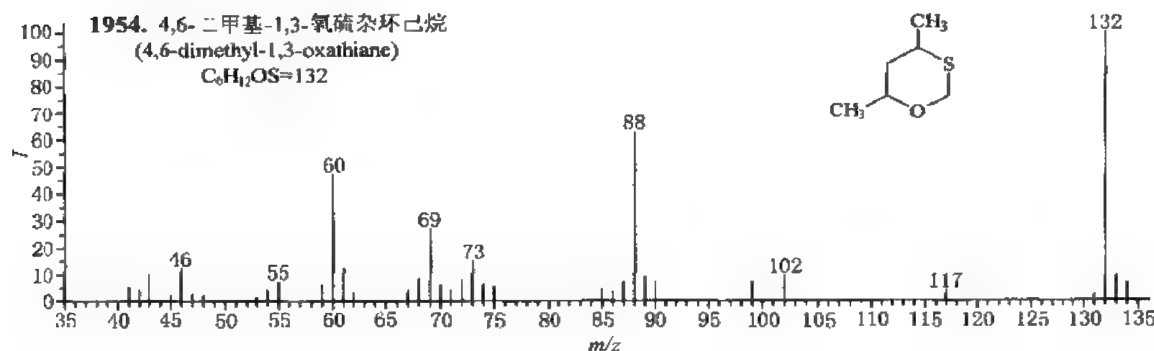

## 十二、1,3-氧硫杂环己烷类

（1）2,2-二甲基-1,3-氧硫杂环己烷（1952）的主要裂解是失去丙酮，另有羟异丙基离子 *m/z* 59。

（2）2,6-二甲基和4,6-二甲基-1,3-氧硫杂环己烷（1953，1954）的主要裂解是失去乙醛。



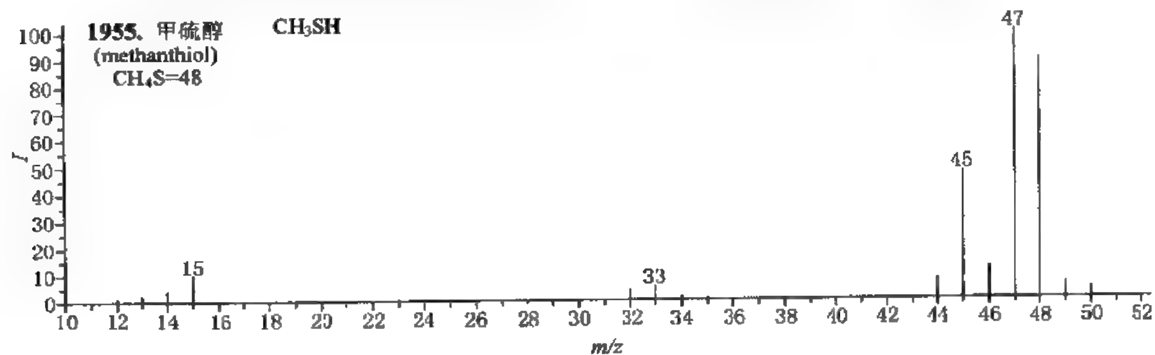

# 第二节　硫　醇　类

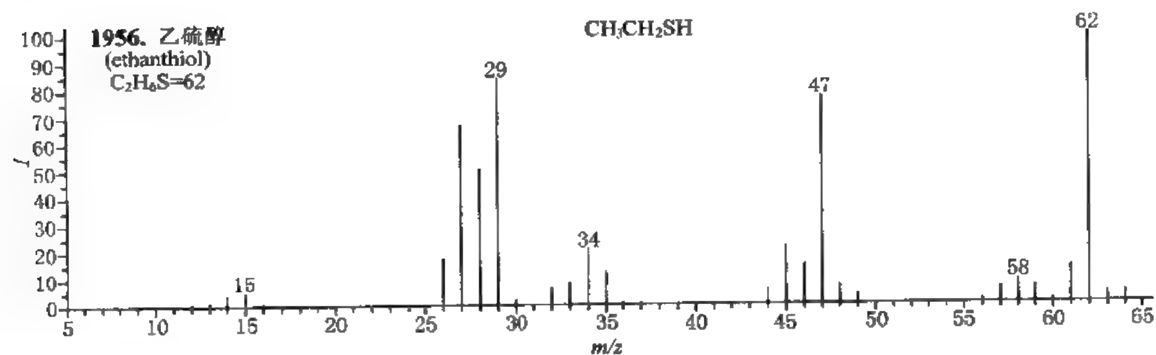
## 一、直链脂肪硫醇类

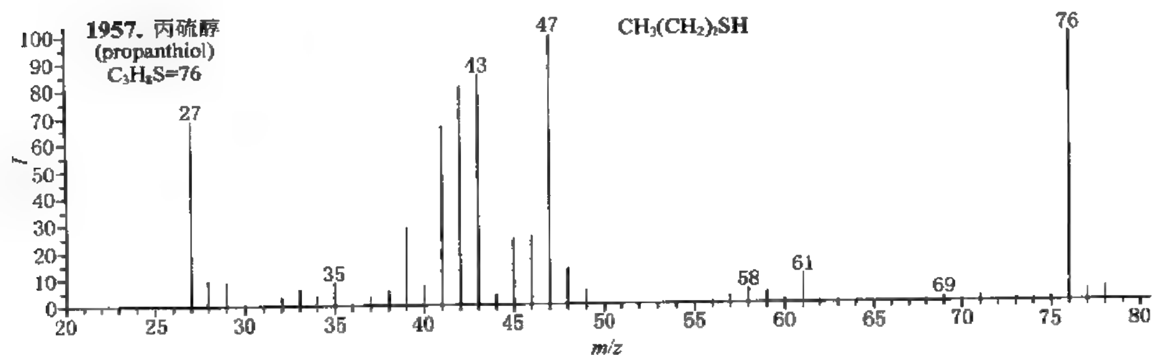
（1）甲硫醇（1955）的裂解类似甲醇的，主要离子来自α-裂解产生M−H离子，另有失去三个氢原子的硫代甲酰基离子 $CH{\equiv}\overset{+}{S}$ 。

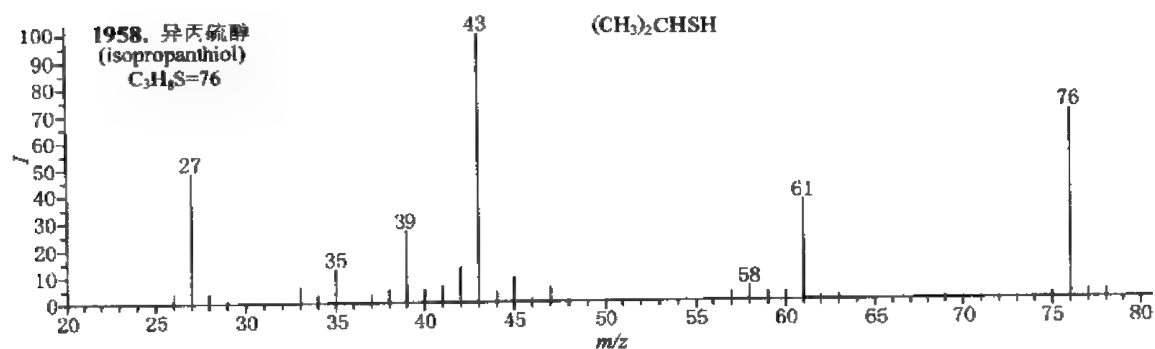
（2）乙硫醇（1956）以上的直链硫醇（1957～1965）都能进行α-裂解失去少一亚甲基的烷基，得离子 $m/z$ 47（ $CH_2{=}\overset{+}{S}H$ ）。其他离子是 $M-CH_3$，$M-C_2H_5$，$M-C_3H_7$ 以及M−

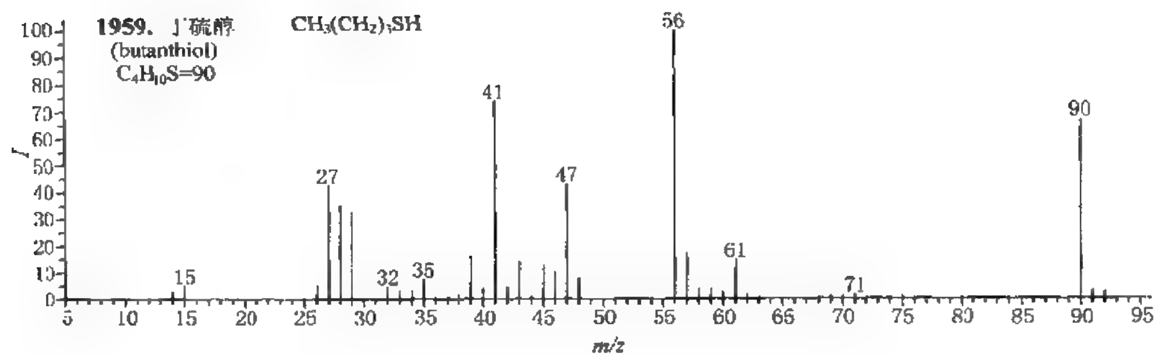
$H_2S$ 等，$M-HS$ 离子也存在，有些化合物还有 $M-CH_3-H_2S$ 离子，另外还有 $M-H_2S-C_2H_4$。

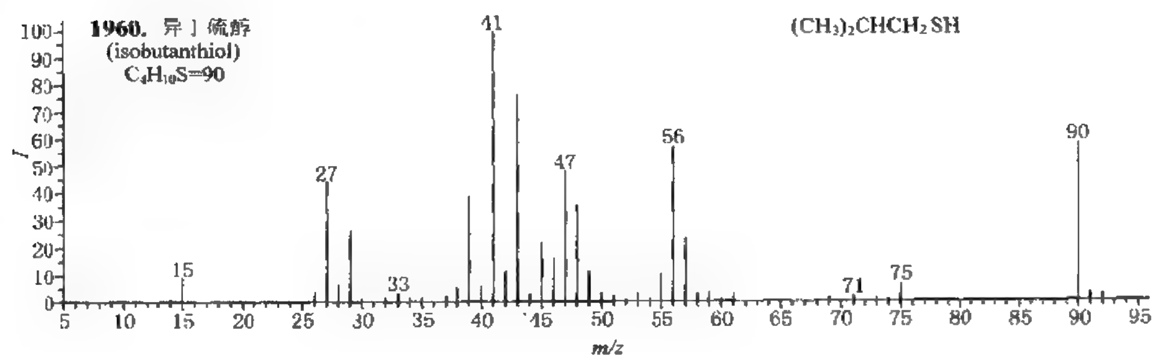


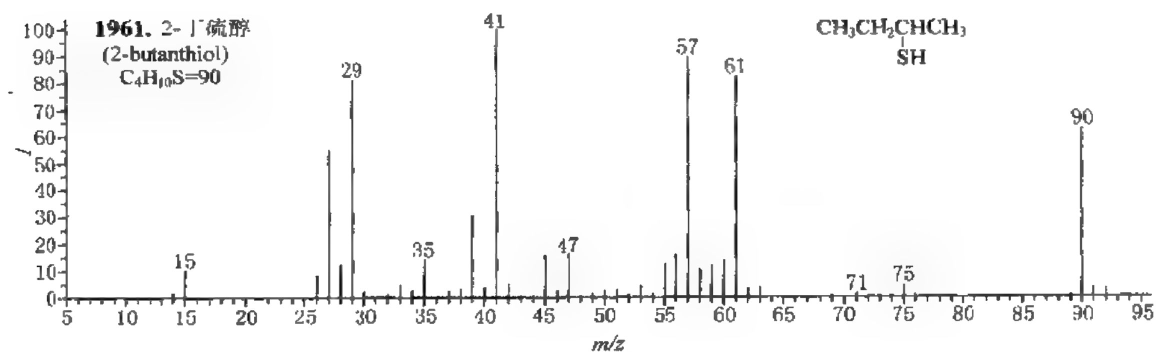



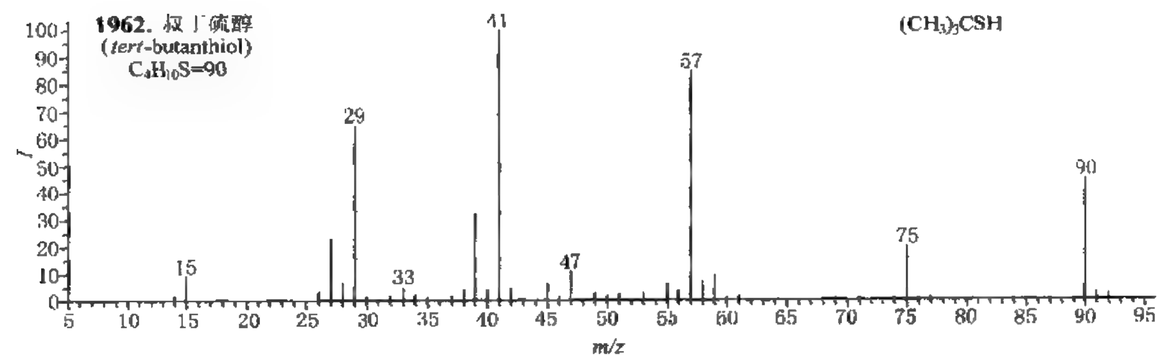



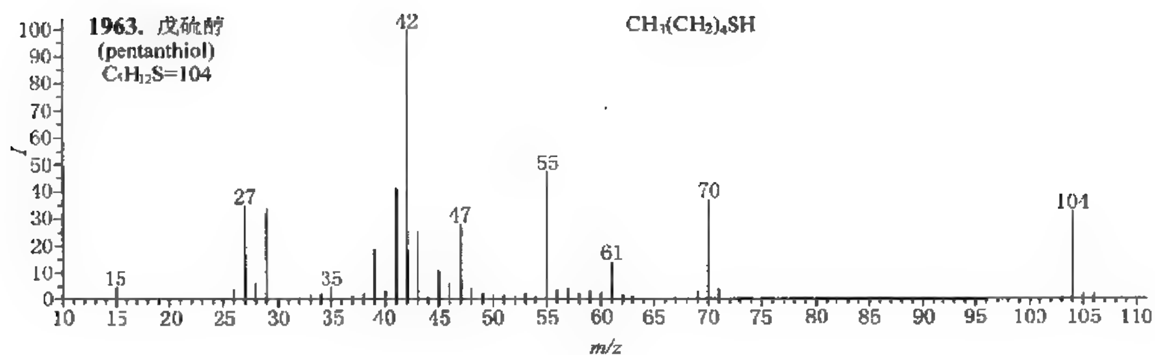



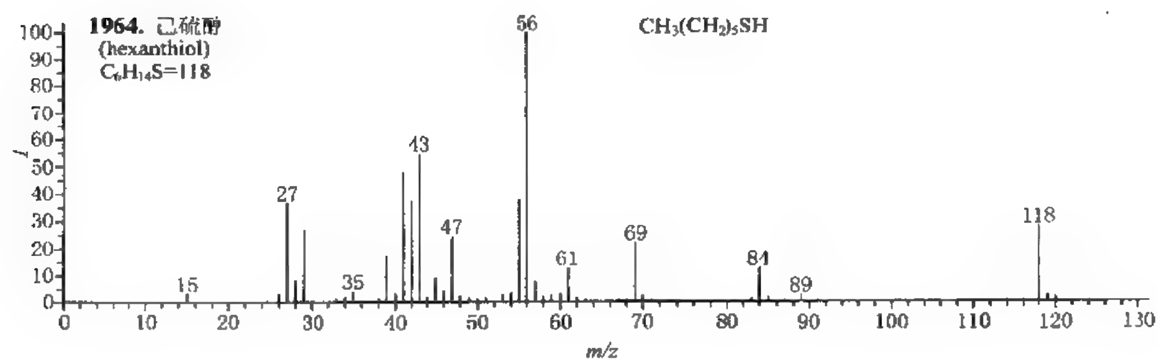

1959. 丁硫醇
(butanthiol)
$C_4H_{10}S$=90
$CH_3(CH_2)_3SH$
56
41
90
27
47
61
15
32
35
71
I
m/z

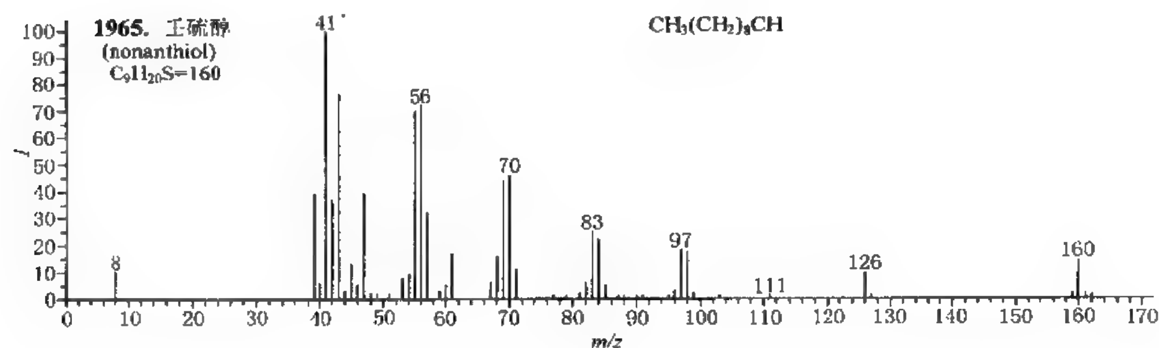

1960. 异丁硫醇
(isobutanthiol)
$C_4H_{10}S$=90
$(CH_3)_2CHCH_2SH$
41
56
90
47
27
15
33
71
75
I
m/z


1961. 2-丁硫醇
(2-butanthiol)
$C_4H_{10}S$=90
$CH_3CH_2CHCH_3$
SH
41
57
61
29
90
35
47
15
71
75
I
m/z


1962. 叔丁硫醇
(tert-butanthiol)
$C_4H_{10}S$=90
$(CH_3)_3CSH$
41
57
29
90
75
47
15
33
I
m/z



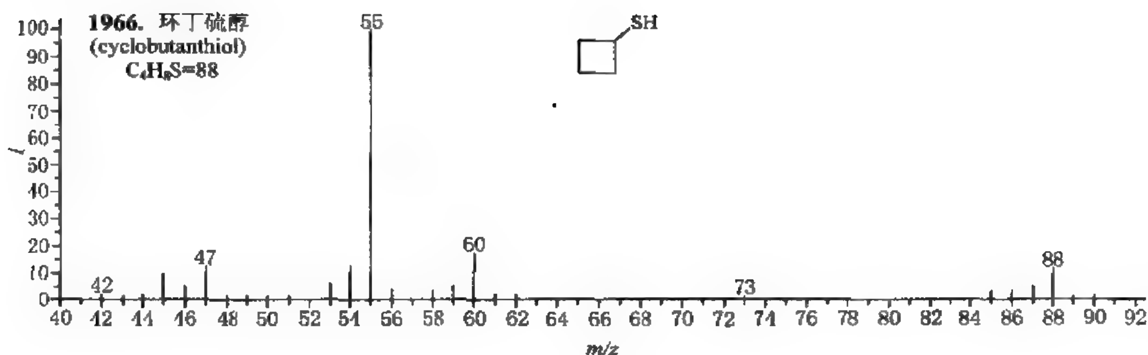



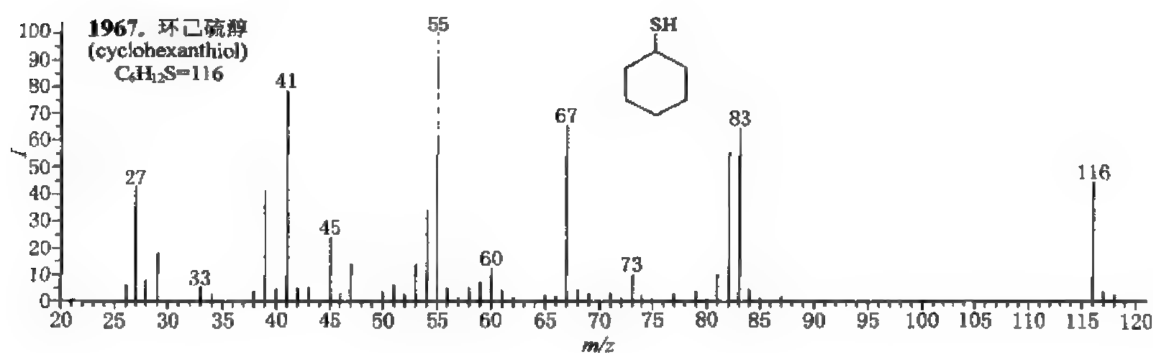




## 二、环脂肪硫醇类

(1) 环丁硫醇 (1966) 的四个主要碎片离子是 $M-C_2H_4$，$M-SH$，$M-H_2S$ 和硫代甲酰基离子。

(2) 环已硫醇 (1967) 的四个主要碎片离子是 $M-SH$，$M-H_2S$，$M-H_2S-CH_3$ 和 $M-SH-C_2H_4$。

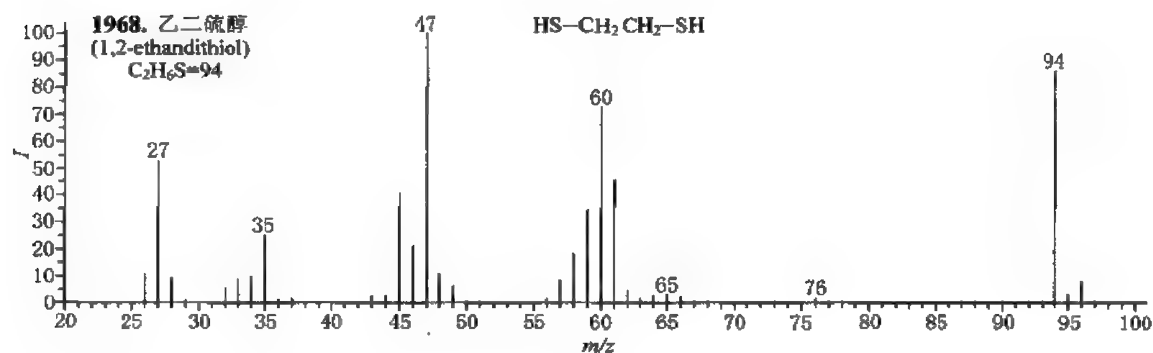


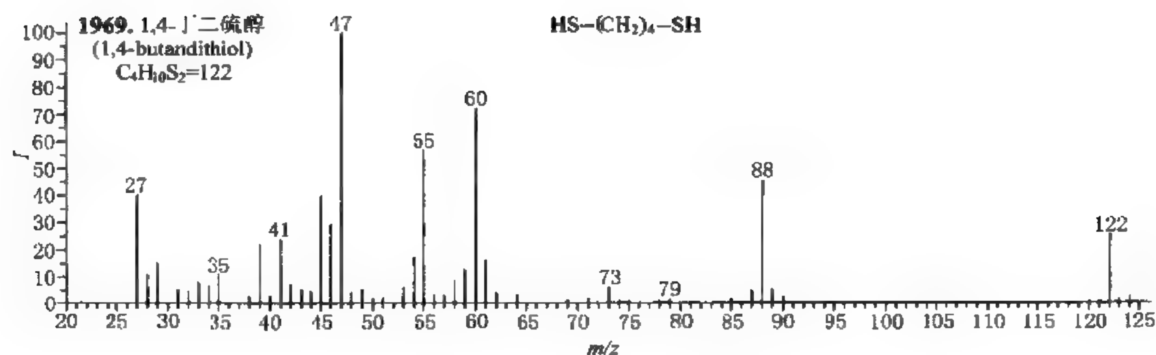




## 三、二 硫 醇 类

(1) 乙二硫醇 (1968) 的 4 个主要碎片离子是 $m/z$ 61、60、59 和 47，前三者可能分别具有 $\overset{+}{S}H$ 三元环、$\overset{+\cdot}{S}$ 三元环 和 $\overset{+}{S}$ 三元环 的结构。

(2) 1,4-丁二硫醇 (1969) 比乙二硫醇 (1968) 多了两个离子，即 $M-H_2S$ 和 $M-H_2S-SH$。

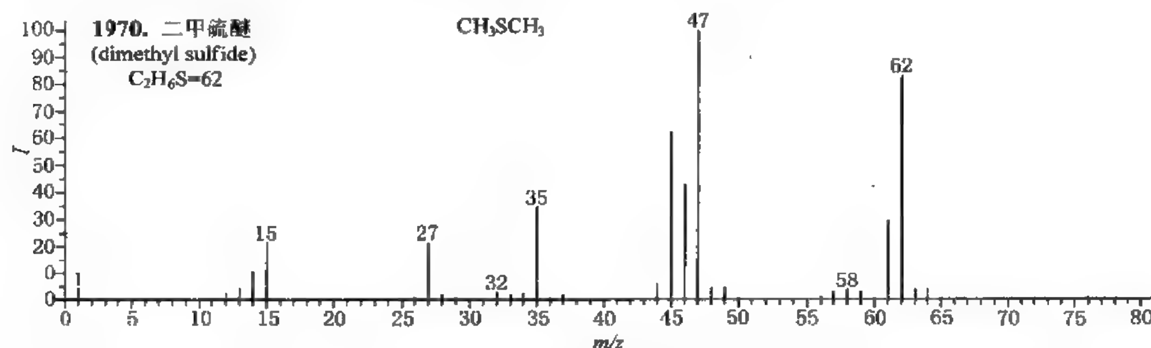





## 第三节 硫 醚 类

### 一、脂肪硫醚类

（1）二甲硫醚（1970）的 α-裂解只能失去氢原子，其他 3 个重要碎片离子是上面已经遇到的 $m/z$ 47（$CH_2{=}\overset{+}{S}H$），46（$CH_2{=}\overset{+\cdot}{S}$）和 45（$CH{\equiv}\overset{+}{S}$）。




（2）甲乙硫醚（1971）的 α-裂解是失去甲基，离子 $m/z$ 47、46 和 45 仍然存在，但又增加了离子 $m/z$ 48，它具有甲硫醇（1955）的结构。

（3）二乙硫醚（1972）增加了 $m/z$ 59、60、61 和 62 四个离子，结构分别为 $CH_3C{\equiv}\overset{+}{S}$，$CH_3CH{=}\overset{+\cdot}{S}$，$CH_3CH{=}\overset{+}{S}H$ 和$CH_3CH_2\overset{+\cdot}{S}H$。

（4）甲硫基丁烷（1973）的 α-裂解是失去 $C_3H_7$，离子 $m/z$ 56 为失去甲硫醇生成的 1-丁烯离子。

（5）二丙硫醚（1974）的 α-裂解是失去乙基，然后是失去乙烯得离子 $m/z$ 61（$CH_2\overset{+}{S}CH_3$），离子 $m/z$ 47 亦存在，增加的一个新离子是丙硫醇离子 $m/z$ 76。

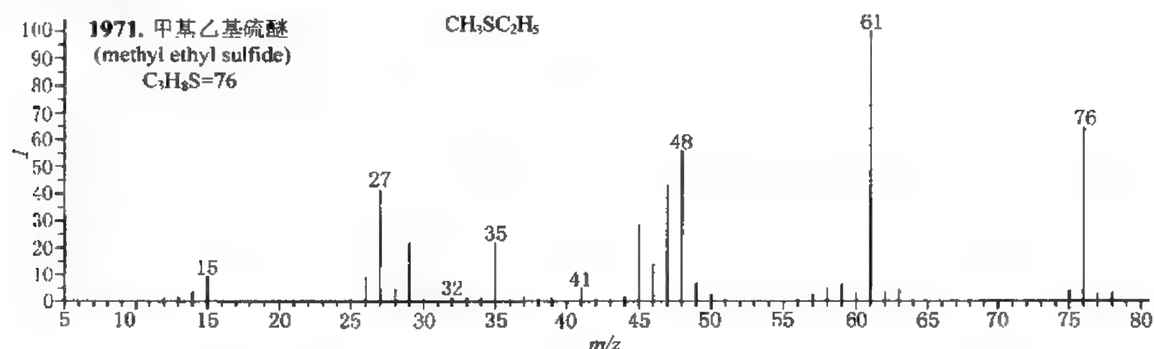
（6）二丁硫醚（1975）的 α-裂解是失去丙基，然后失去 $C_3H_6$ 得离子 $m/z$ 61。1-丁烯离子 $m/z$ 56也存在，可认为是形成丁硫醇的同时生成的互补离子，也可认为是先生成丁硫醇、然后失去硫化氢的产物。

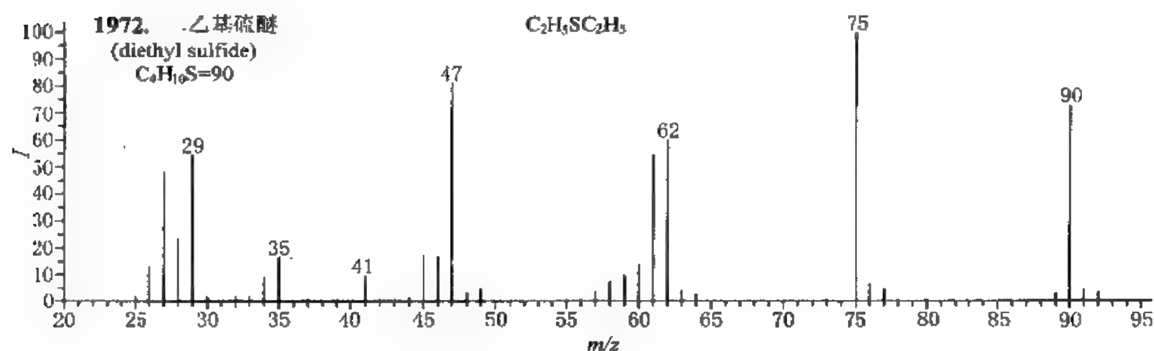
（7）二异丁硫醚（1976）的 α-裂解是失去异丙基，也生成异丁硫醇离子，再失硫化氢也得离子 $m/z$ 56。基峰 $m/z$ 57 应是异丁基离子。

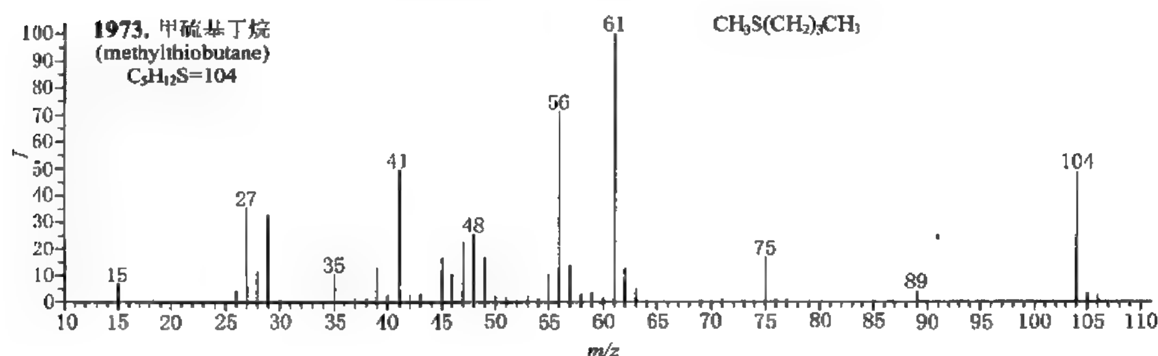
（8）二仲丁硫醚（1977）的 α-裂解是失去乙基，基峰 $m/z$ 61 具有 $CH_3CH{=}\overset{+}{S}H$ 结构，强峰 $m/z$ 57 是仲丁基离子。

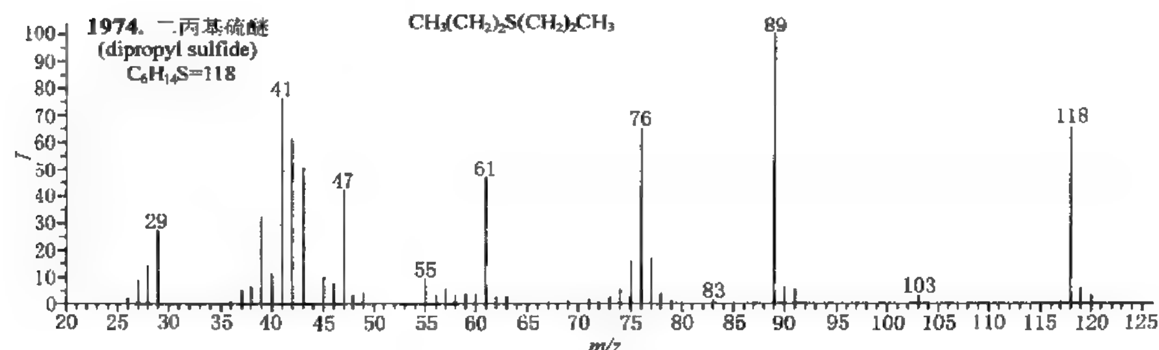
（9）二叔丁硫醚（1978）的基峰是叔丁基离子 $m/z$ 57，离子 $m/z$ 90 可看成是叔丁硫醇离子。

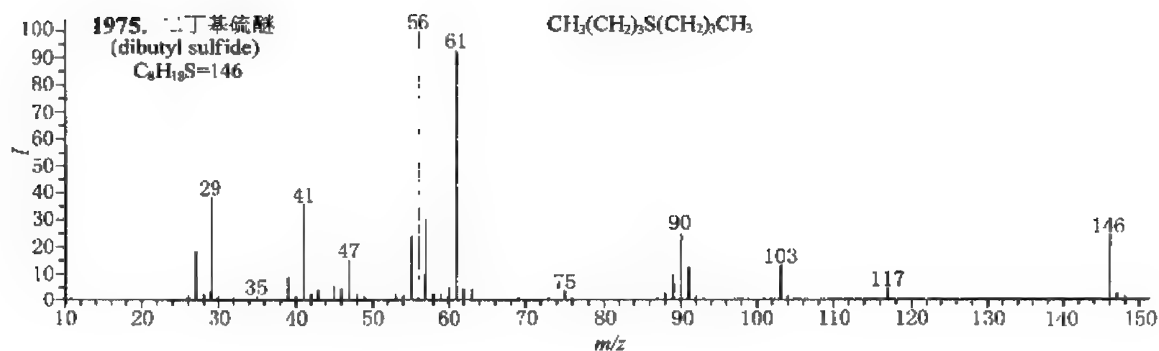
（10）二乙烯基硫醚（1979）有 $M-C_2H_2$，$M-C_2H_3$ 和 $M-C_2H_4$ 离子，$m/z$ 45 仍然是硫代甲酰基离子。



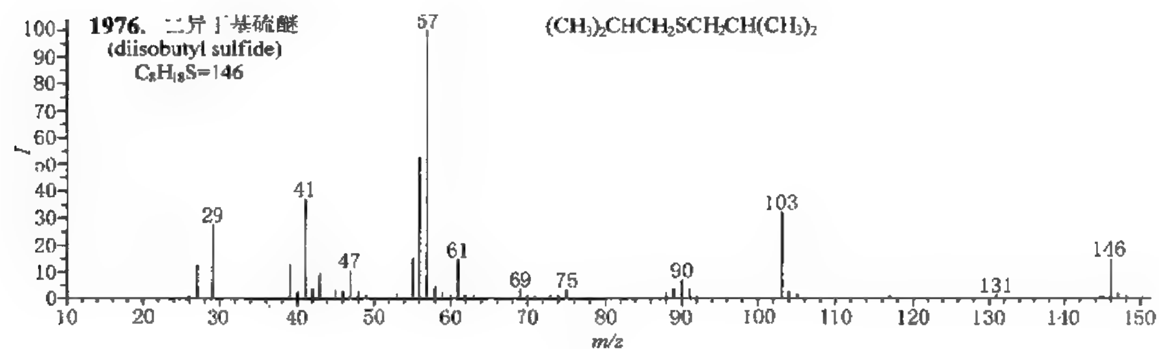



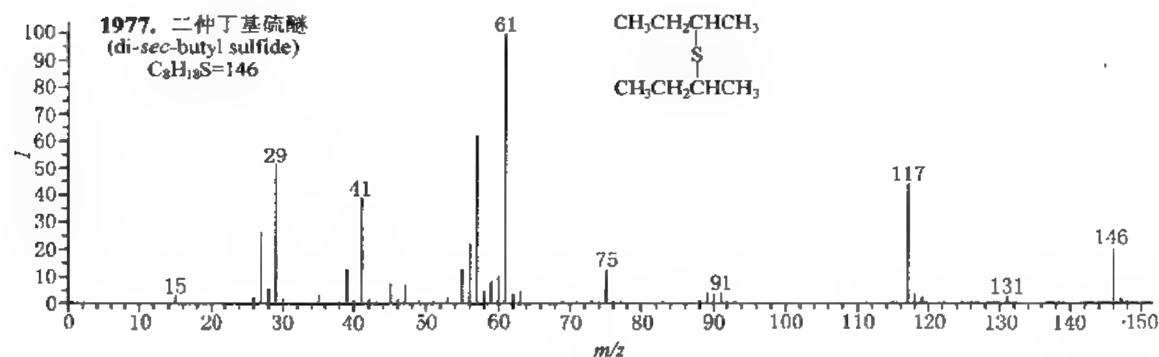





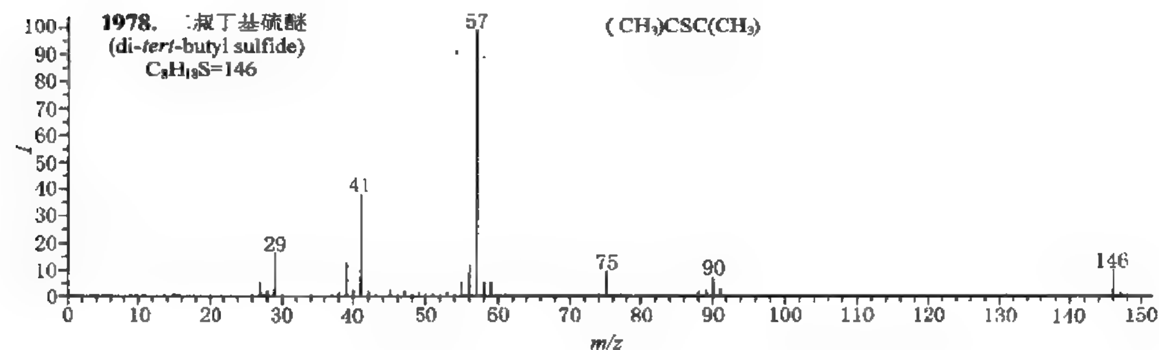
1975. 二丁基硫醚
(dibutyl sulfide)
$C_8H_{18}S$=146
$CH_3(CH_2)_3S(CH_2)_3CH_3$

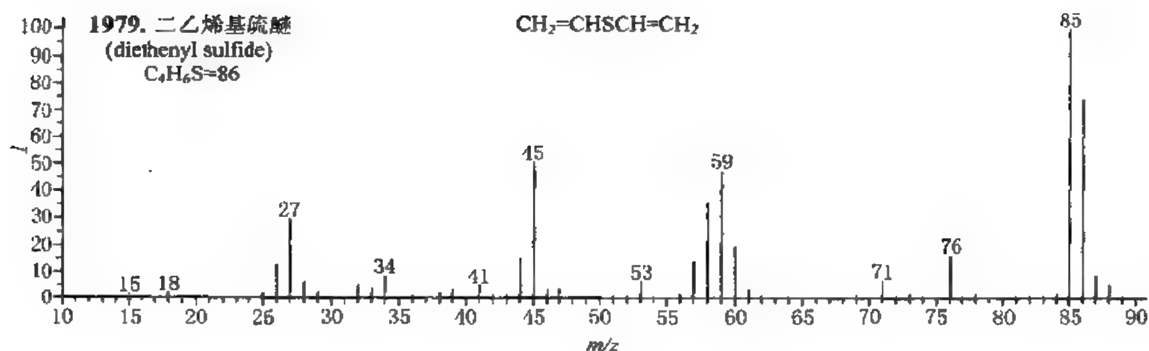
1976. 二异丁基硫醚
(diisobutyl sulfide)
$C_8H_{18}S$=146
$(CH_3)_2CHCH_2SCH_2CH(CH_3)_2$

1977. 二仲丁基硫醚
(di-*sec*-butyl sulfide)
$C_8H_{18}S$=146

1978. 二叔丁基硫醚
(di-*tert*-butyl sulfide)
$C_8H_{18}S$=146
$(CH_3)_3CSC(CH_3)_3$

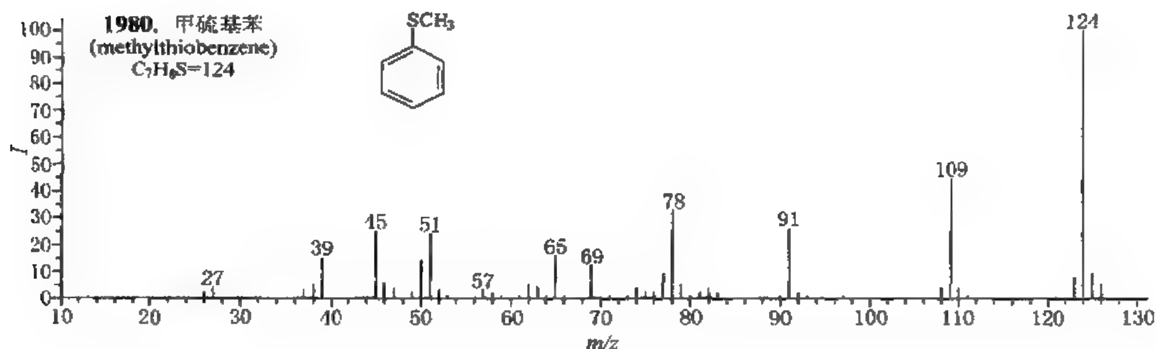


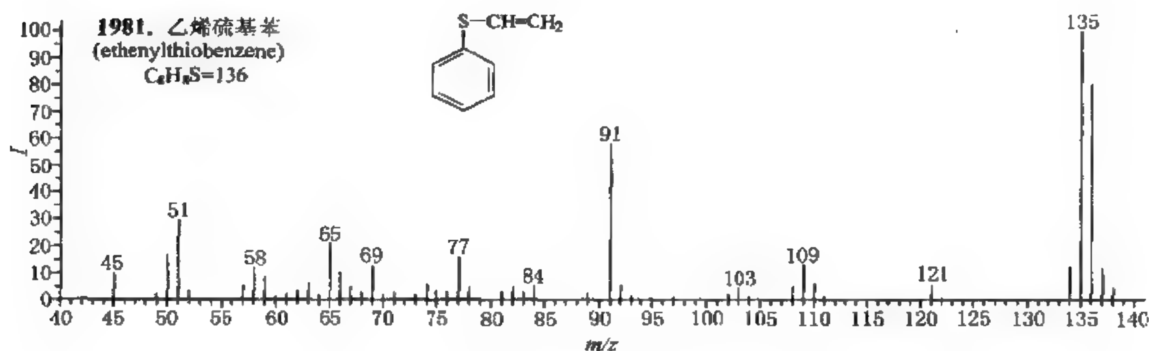

## 二、芳香硫醚类

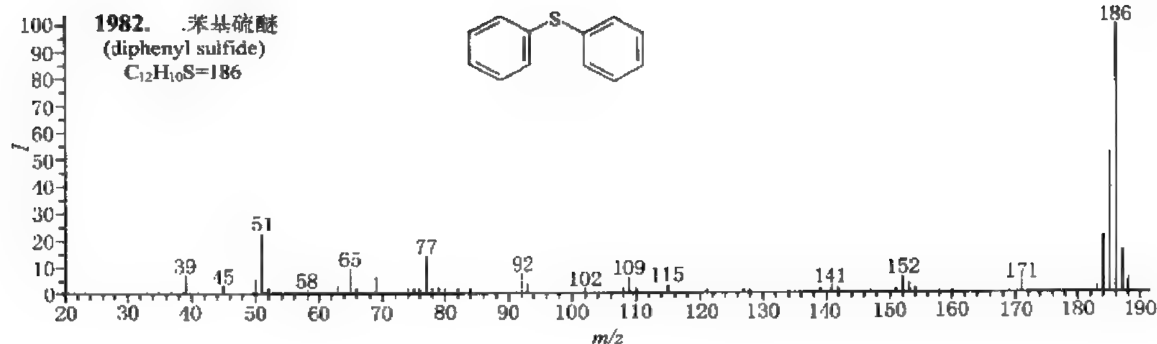
(1) 甲硫基苯 (1980) 有 $M-CH_3$、$M-SH$、$M-CH_2S$，$M-CH_3-CS$ 和 $m/z$ 45 等离子，许多离子的产生要经过重排。

(2) 乙烯硫基苯 (1981) 的 $M-H$ 离子很强，其他离子是 $M-C_2H_3$ 和重排生成的离子 $m/z$ 91，后者为䓬鎓离子。

(3) 二苯基硫醚 (1982) 的主要碎片离子是 $M-C_6H_5$，$M-SC_6H_5$ 和 $M-SC_6H_5-C_2H_2$。



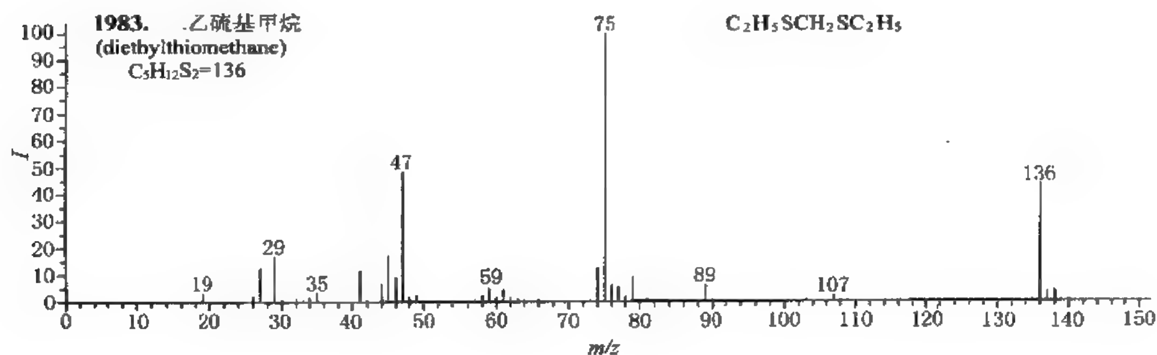


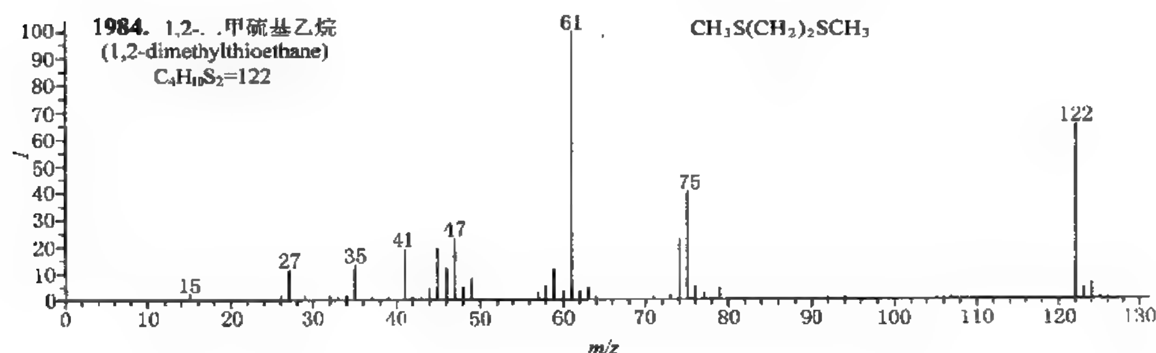

## 三、二硫醚类

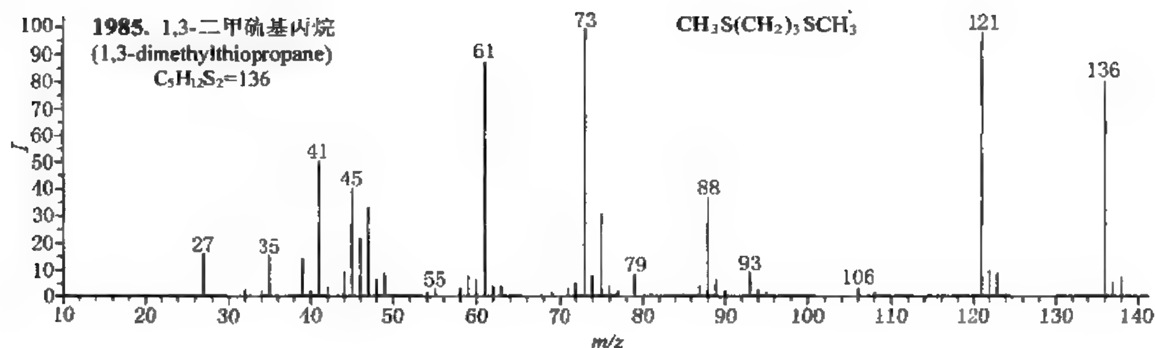
(1) 二乙硫基甲烷 (1983) 的主要碎片离子是 $M-SC_2H_5$ ($m/z$ 75) 和 $m/z$ 47 ( $CH_2=\overset{+}{S}H$ )，前者可看成是一个 $CH_2—SR$ 基团的 α-裂解，具有 $CH_3CH_2\overset{+}{S}=CH_2$ 的结构。

(2) 1,2-二甲硫基乙烷(1984)的主要裂解是 α-裂解，使分子离子一分为二，得离子 $m/z$ 61 ( $CH_3\overset{+}{S}=CH_2$ )，中强离子 $m/z$ 75 和 $m/z$ 74 为失去 $CH_3S$ 和 $CH_3SH$ 的产物。

(3) 1,3-二甲硫基丙烷(1985)的主要碎片离子有 $M-CH_3$，$M-CH_3SH$，$M-CH_3S-CH_3$ 和 $m/z$ 61，离子 $m/z$ 47 和 $m/z$ 45 较弱。



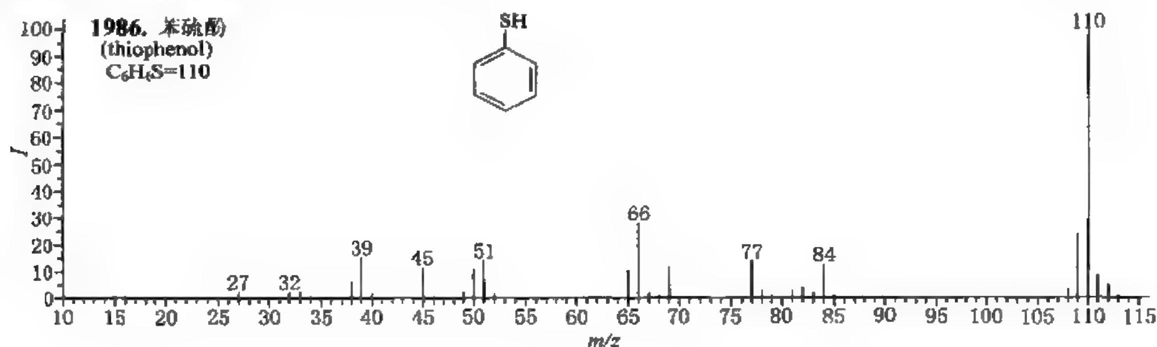






# 第四节 硫 酚 类

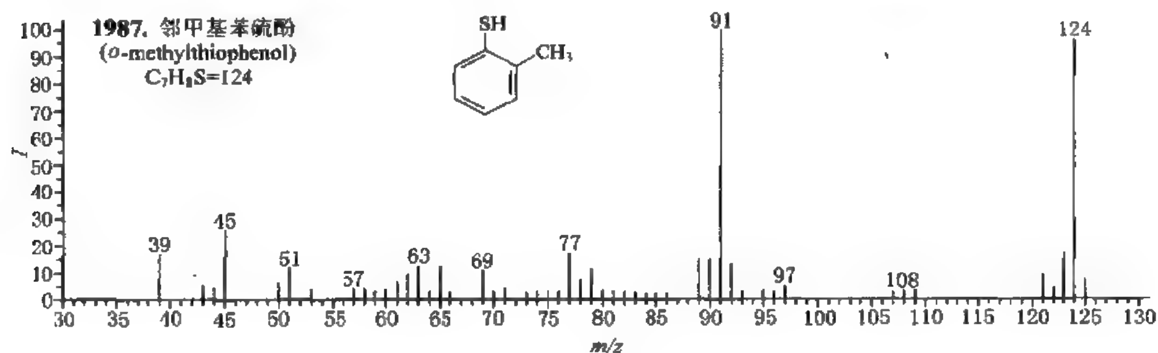
## 一、苯硫酚类

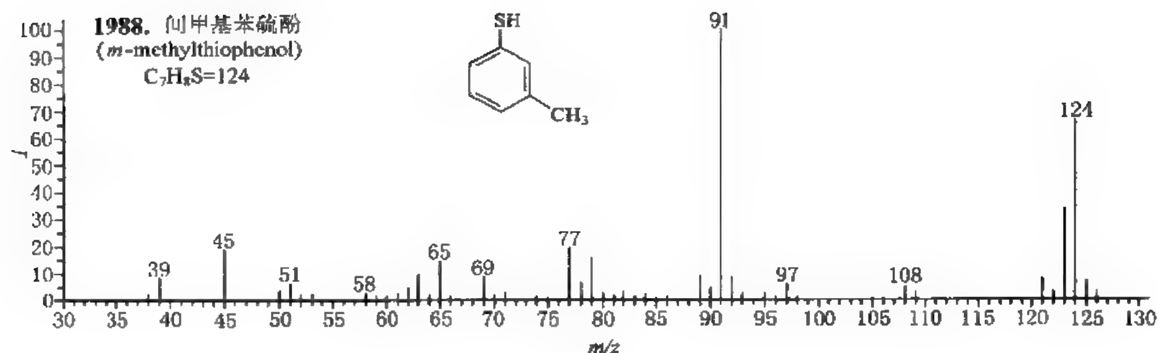
苯硫酚（1986）的主要裂解途径是$M-CS-H-C_2H_2$，这如同苯酚（419）的裂解，其他裂解是$M-SH-C_2H_2$和$M-C_2H_2-SH$。

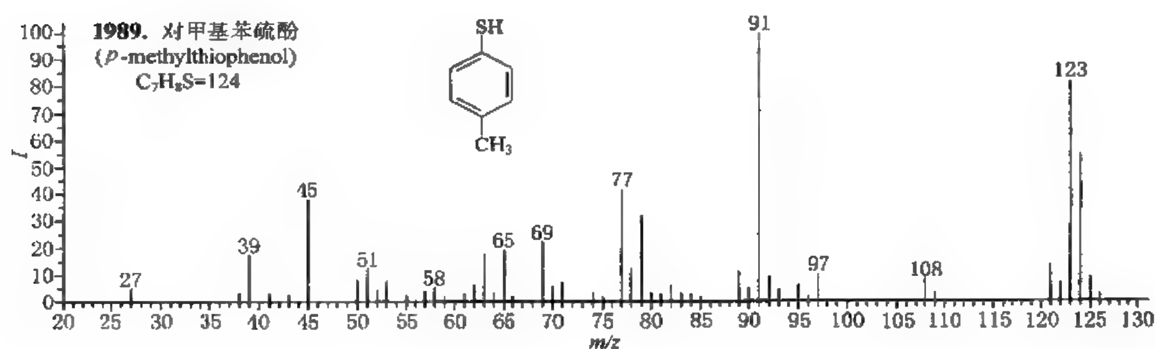



## 二、甲苯硫酚类

甲苯硫酚类化合物（1987～1989）的裂解途径都是$M-H-CS-C_2H_2$，$M-H$离子的强度按邻、间、对顺序渐次增强，因此，$M-H$离子可作为彼此区别的特征离子。

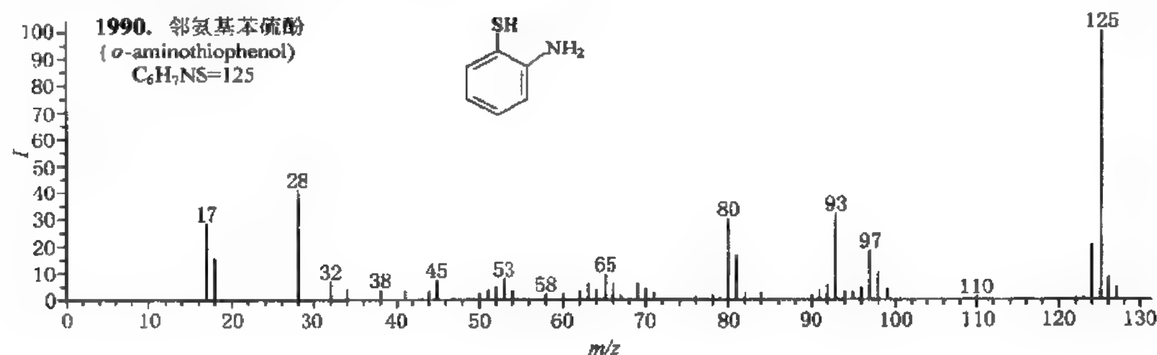





## 三、氨基苯硫酚类

邻氨基苯硫酚（1990）有三条裂解途径，即 M－CNH－H－CS，M－CS－H－CNH 和 M－S。



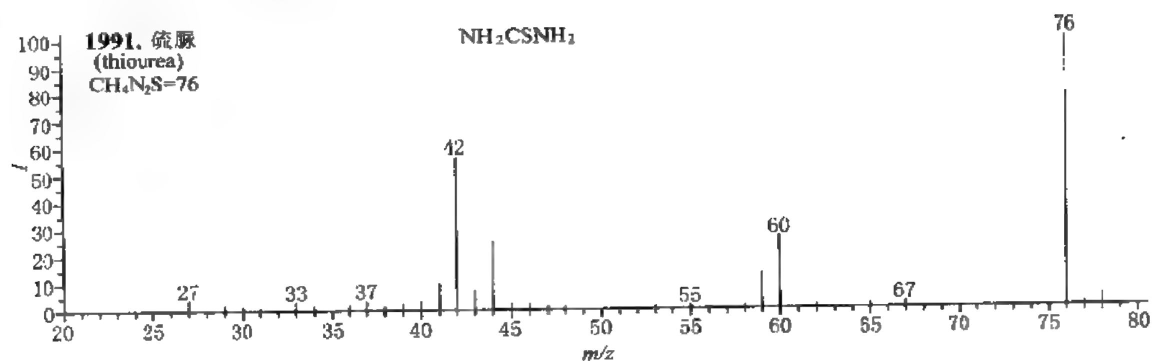

# 第五节　硫代化合物类

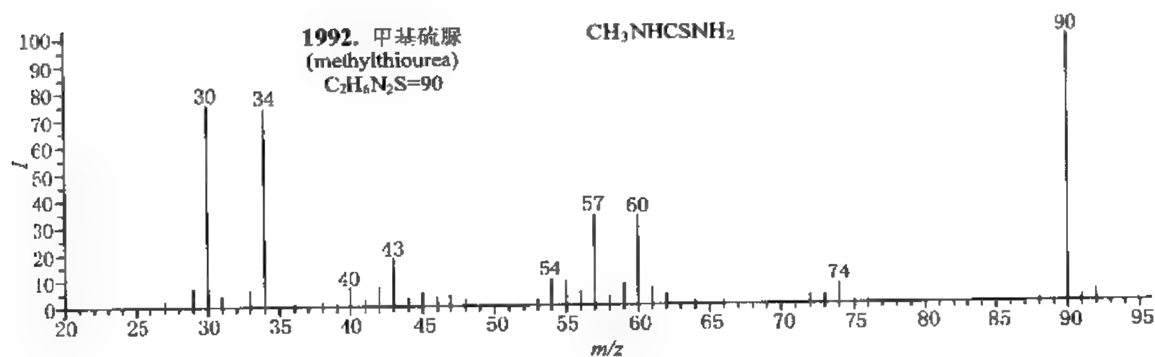
## 一、硫　脲　类

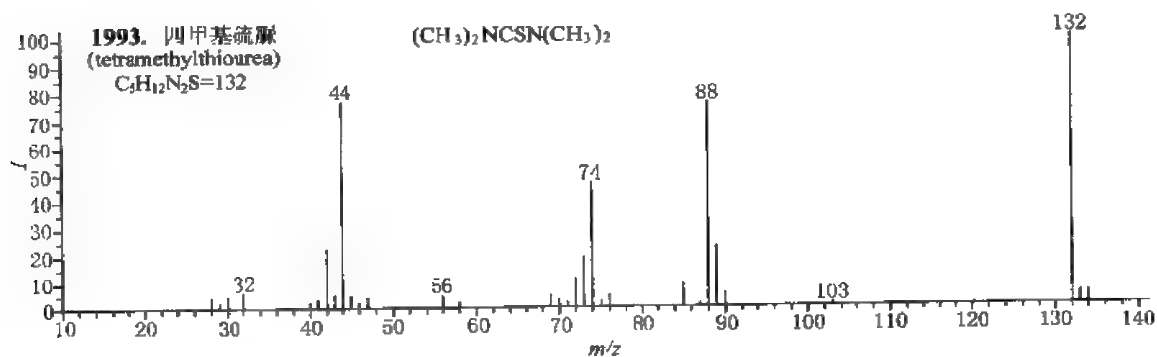
（1）硫脲（1991）本身的裂解是 α-裂解失去氨基，也能失去硫化氢生成离子 $m/z$ 42（$HN{=}C{=}NH^{\rceil +}$）。

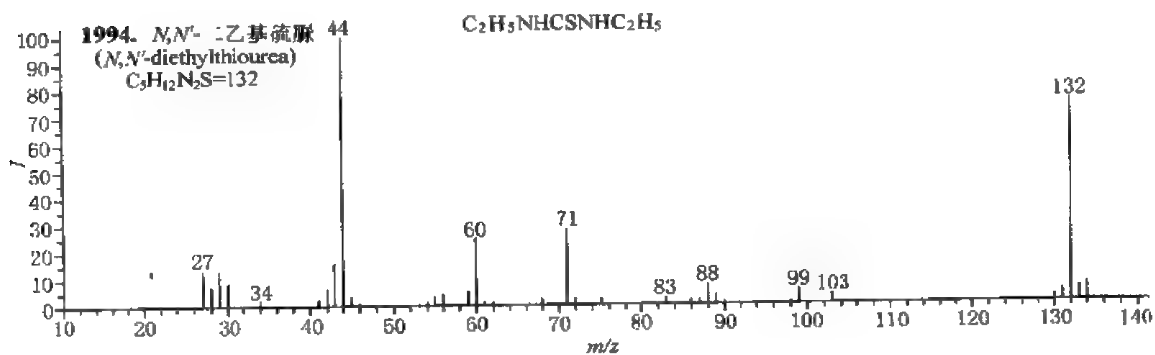
（2）甲基硫脲（1992）有两种 α-裂解，即 M－$NH_2$ 和 M－$CH_3NH$，另有 M－SH，M－

$H_2S$ 和 $CH_2{=}\overset{+}{N}H_2$ 等离子。



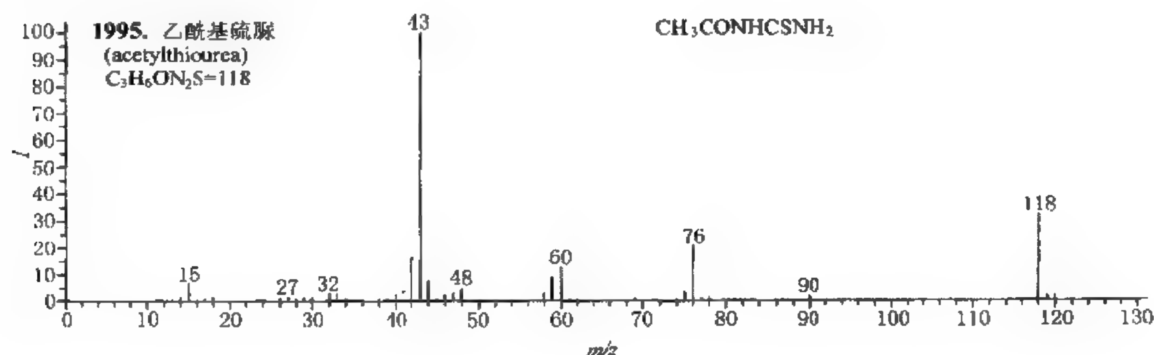



(3) 四甲基硫脲(1993)的α-裂解是失去$(CH_3)_2N$，另有离子$m/z$ 74 ( $CH_3\bar{N}H{=}C{=}S$ ) 和 44 ( $CH_3\dot{N}H{=}CH_2$ )。

(4) $N,N'$-二乙基硫脲 (1994) 有$M-C_2H_5$，$M-SH$，$M-C_2H_5NH$，$M-SH-C_2H_4$，$m/z$ 60 ( $H_2\bar{N}{-}C{=}S$ ) 和 $m/z$ 44 ( $CH_3CH{=}\overset{+}{N}H_2$ ) 等离子。

(5) 乙酰基硫脲(1995)的两个重要碎片离子是$M-CH_2CO$和$CH_3CO^+$离子，$NH_2C{\equiv}\dot{S}$和$CH_3CONH_2^{+\cdot}$离子也存在。

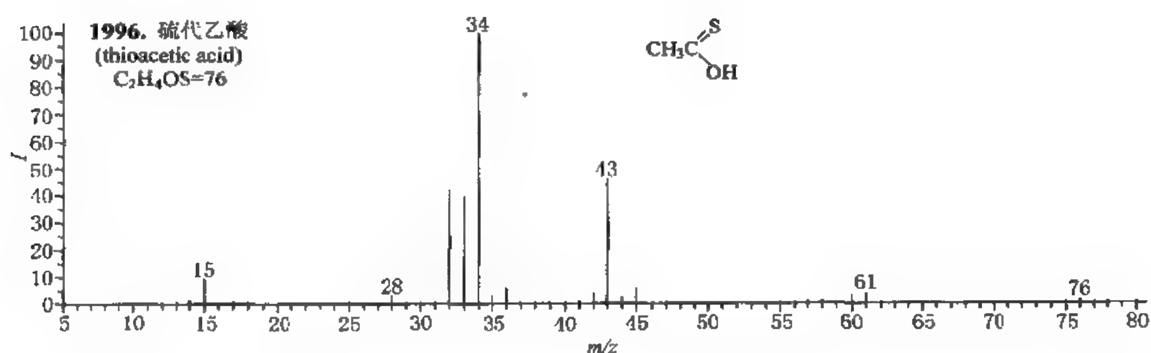


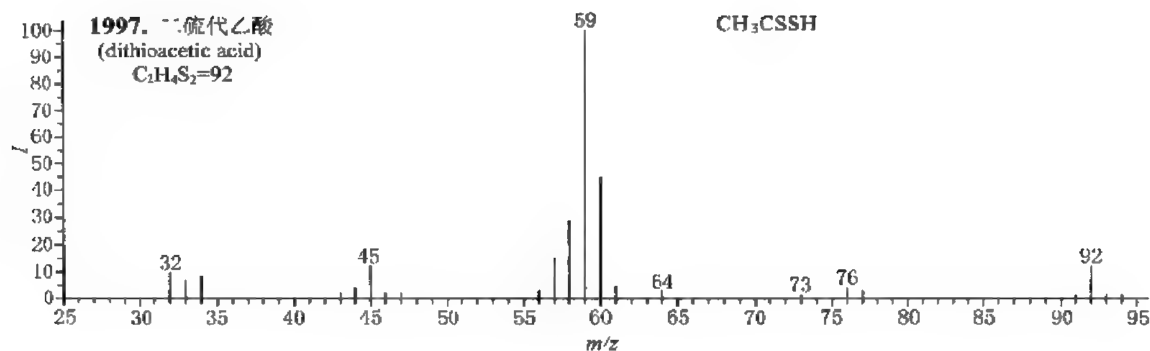

## 二、硫代脂肪酸类

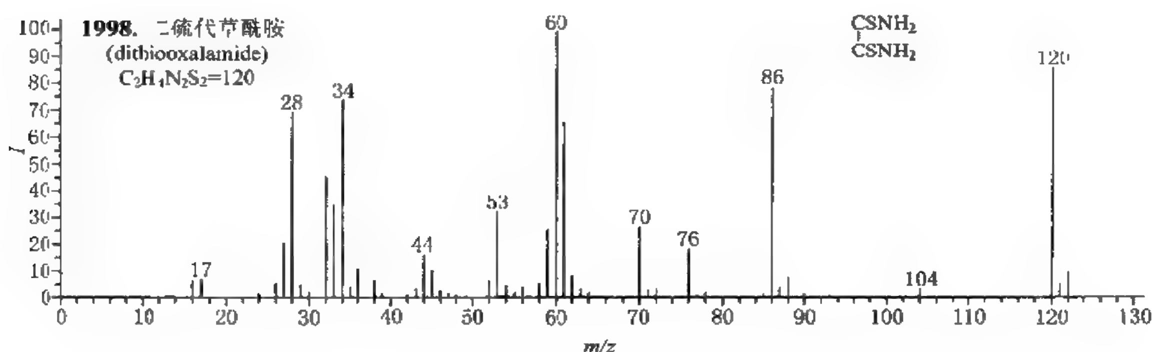
(1) 硫代乙酸 (1996) 的几个碎片离子是$M-CH_3$，$M-SH$，$H_2S^{+\cdot}$，$\overset{+}{S}H$和$S^{+\cdot}$。

(2) 二硫代乙酸 (1997) 有三个重要碎片离子，即$m/z$ 60 ($CH_3CHS^{\cdot}$)，59 ( $CH_3C{\equiv}S^+$ 和 58 ( $CH_2{=}C{=}S^{+\cdot}$ )，两个不太重要的离子是$M-CH_3$和$CS_2^{+\cdot}$，离子$m/z$ 45 ( $CH{\equiv}\ddot{S}$ ) 也存在。

(3) 二硫代草酰胺 (1998) 的主要碎片离子是$M-H_2S$，$m/z$ 61 ( $NH_2C{=}S^{+\cdot}$ )、60 ( $NH_2C{\equiv}S^-$ ) 和 $m/z$ 34 ($H_2S^{+\cdot}$)。






## 三、硫代芳香化合物

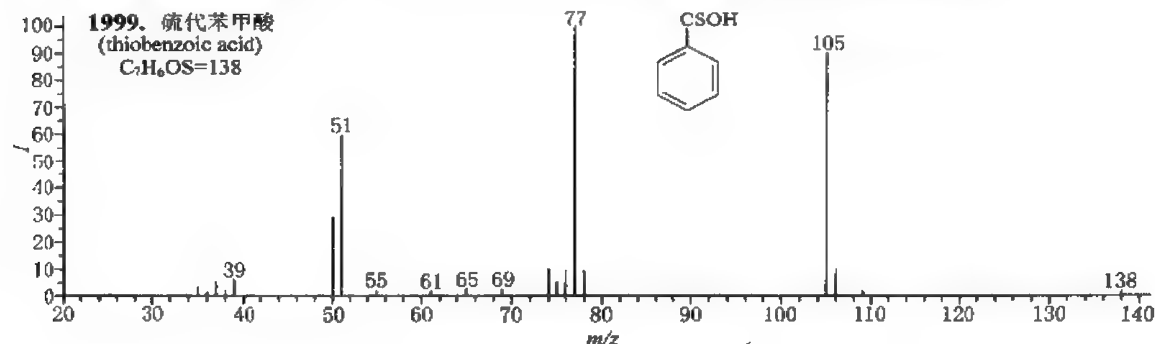
(1) 硫代苯甲酸（1999）的裂解途径是 M－SH－CO－$C_2H_2$－H，失去 SH 基必须经过重排。

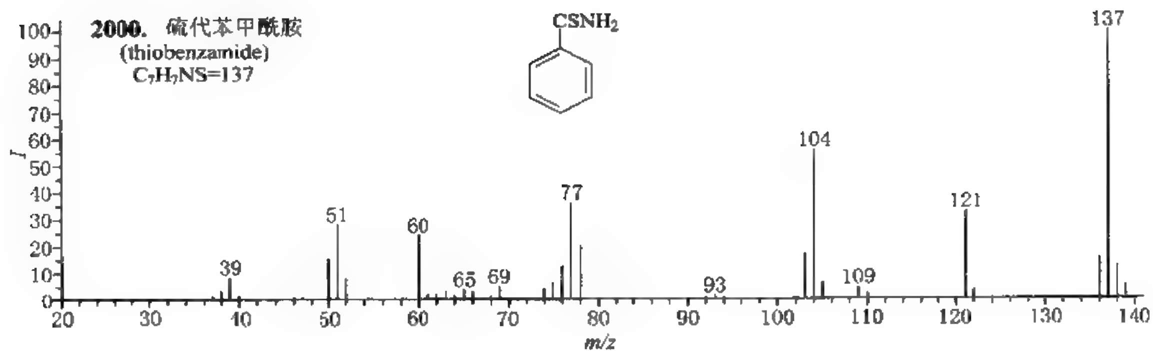
(2) 硫代苯甲酰胺（2000）的裂解途径是 M－SH－CNH－$C_2H_2$－H，裂解过程中也要重排。

(3) 甲基硫代苯甲酸甲酯类（2001，2002）的主要裂解途径是 M－HCS－$CH_2O$，裂解过程也发生了重排。

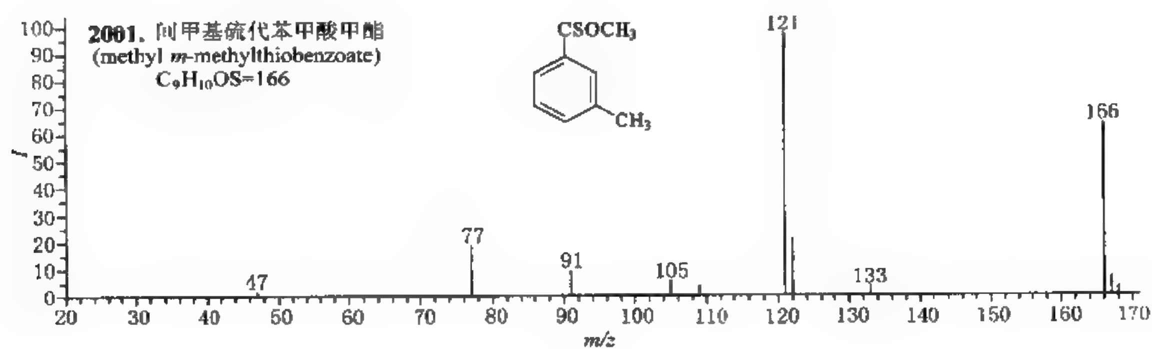
(4) 硫代吡啶甲酰胺类（2003，2004）的主要裂解途径是 M－SH－CNH－CHN，离子 $m/z$ 60为氨基硫代甲酰基离子（ $NH_2—C\equiv\bar{S}^{+}$ ）。

(5) 硫代乙酰苯胺（2005）有 M－H，M－SH，M－$CH_2S$ 以及 $m/z$ 110 和 $m/z$ 59 等离子，后两个离子分别为 $C_6H_5SH^{+\cdot}$ 和 $CH_3C\equiv O^+$ ，生成 $C_6H_5SH$ 要经过重排。

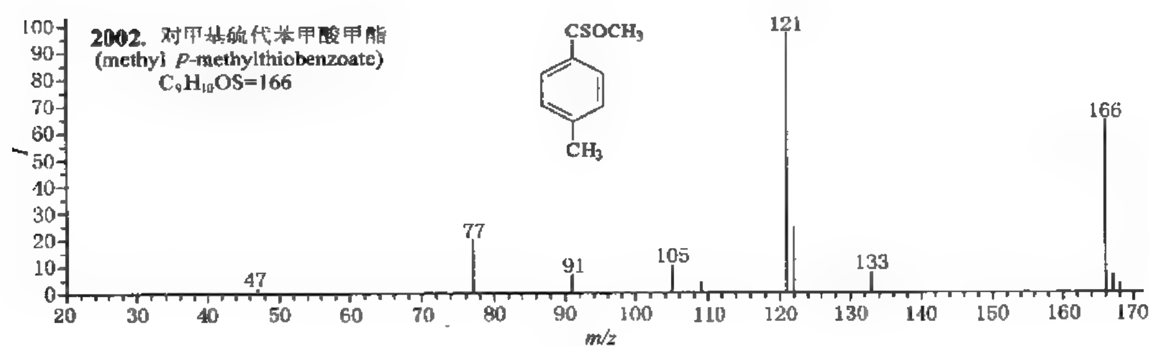




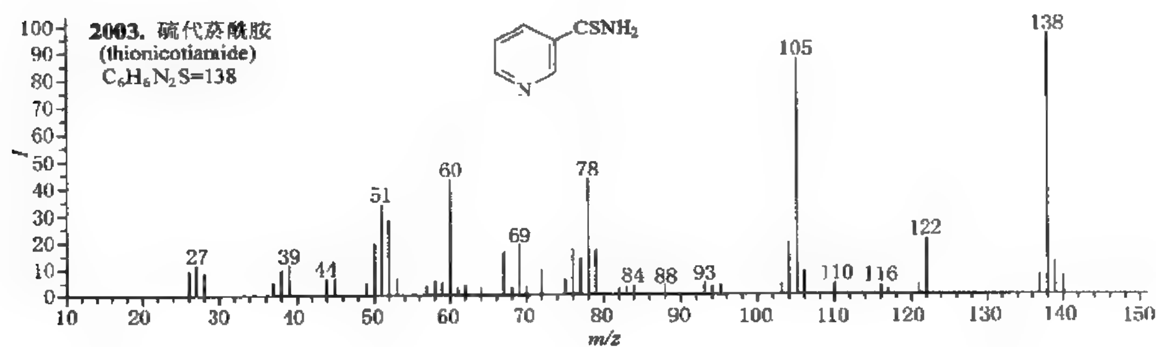
2000. 硫代苯甲酰胺
(thiobenzamide)
$C_7H_7NS=137$
$CSNH_2$
I
m/z

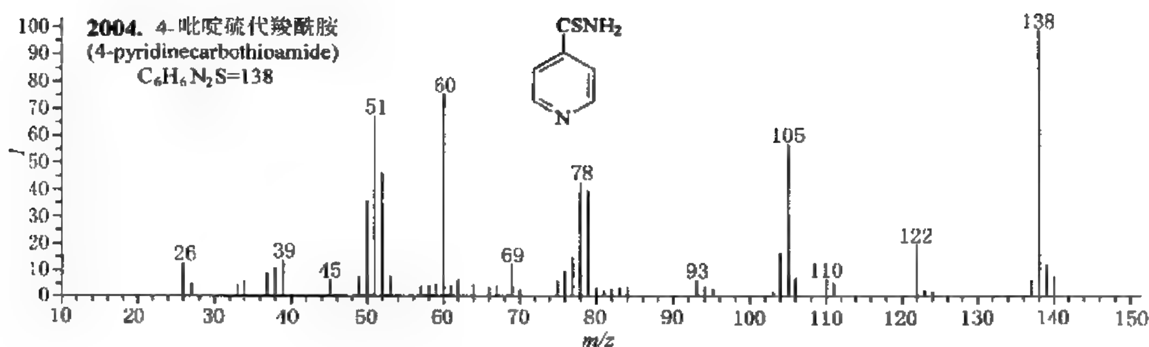
2001. 间甲基硫代苯甲酸甲酯
(methyl m-methylthiobenzoate)
$C_9H_{10}OS=166$
$CSOCH_3$
$CH_3$
I
m/z

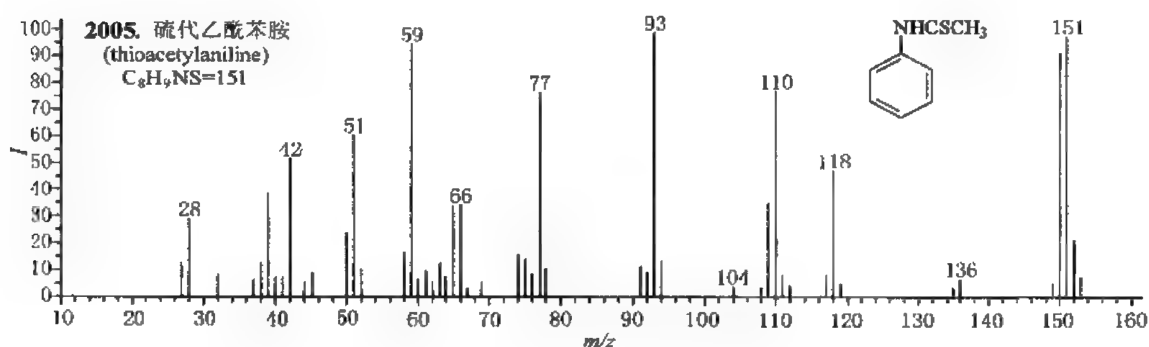



2002. 对甲基硫代苯甲酸甲酯
(methyl p-methylthiobenzoate)
$C_9H_{10}OS=166$
$CSOCH_3$
$CH_3$
I
m/z

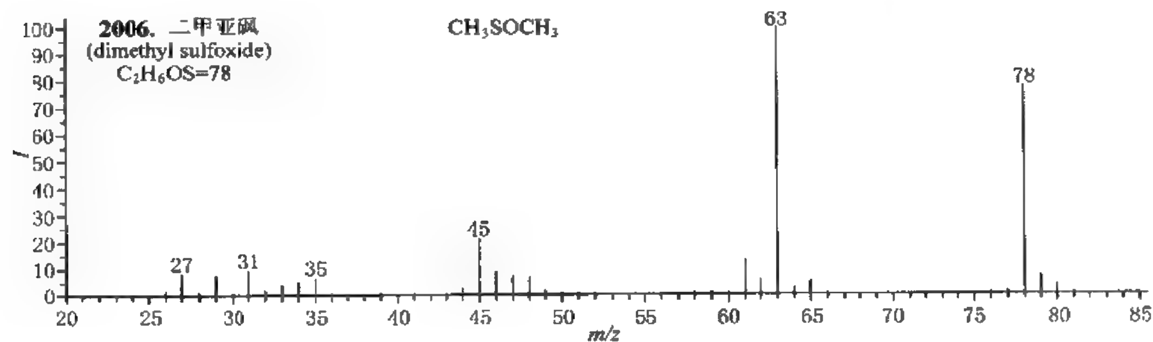
2003. 硫代烟酰胺
(thionicotiamide)
$C_6H_6N_2S=138$
$CSNH_2$
N
I
m/z




## 四、二甲亚砜类

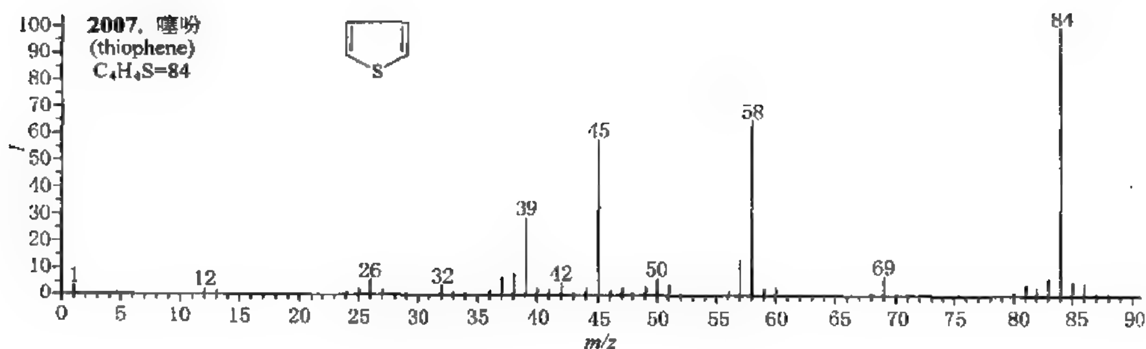
二甲亚砜（2006）只有两个重要碎片离子，即 $\alpha$-裂解失去甲基和重排生成的 $CH{\equiv}\overset{+}{S}$（$m/z$ 45）。




# 第六节 噻 吩 类

## 一、噻 吩

噻吩（2007）只有三个重要的碎片离子，即 $M-C_2H_2$，$m/z$ 45（$CH{\equiv}\overset{+}{S}$）和 39（$C_3H_3^+$）。

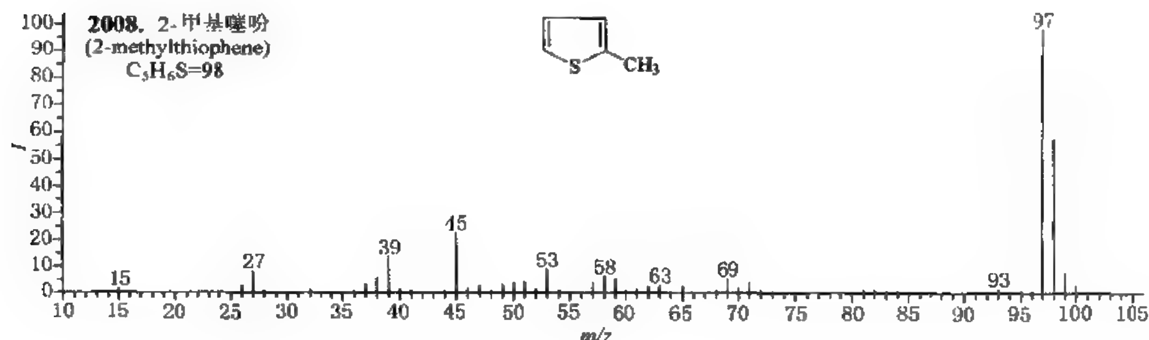


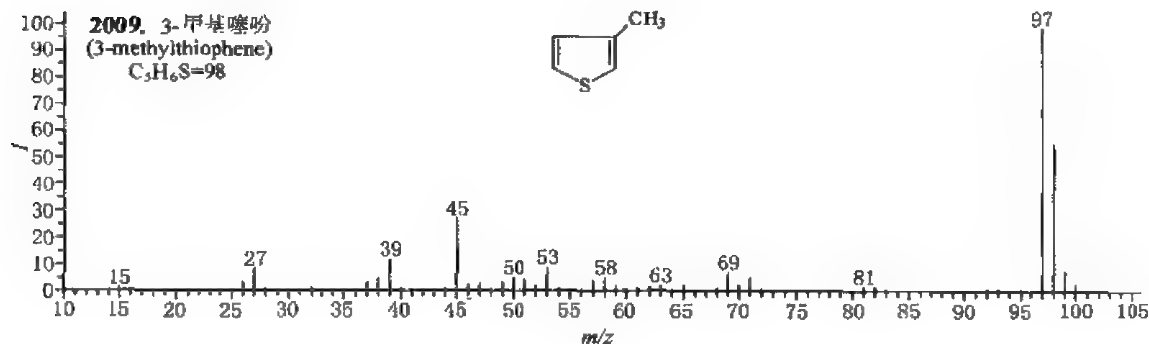

## 二、甲基噻吩类

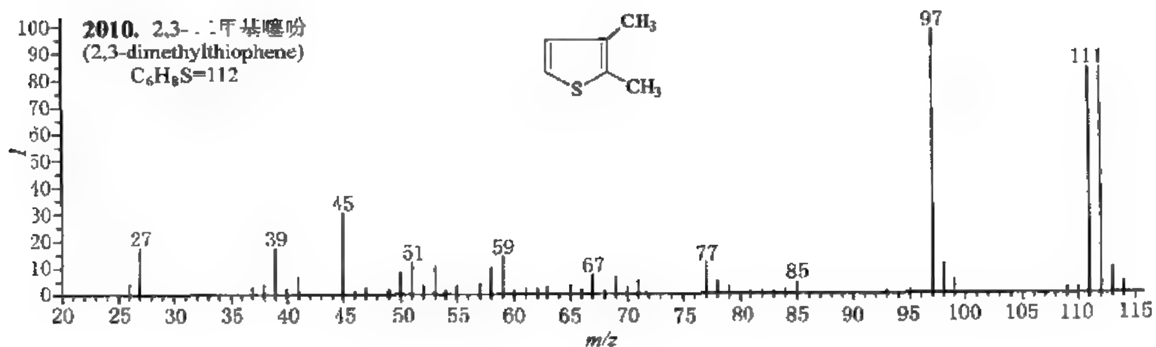
（1）单甲基噻吩类（2008，2009）的 M－H 离子很强，其他较弱离子是 M－$CH_3CCH$，M－CHS，$m/z$ 45 和 $m/z$ 39。M－$CH_3CCH$ 相当于噻吩的 M－$C_2H_2$，$m/z$ 45 和 $m/z$ 39 的结构也与之相同。

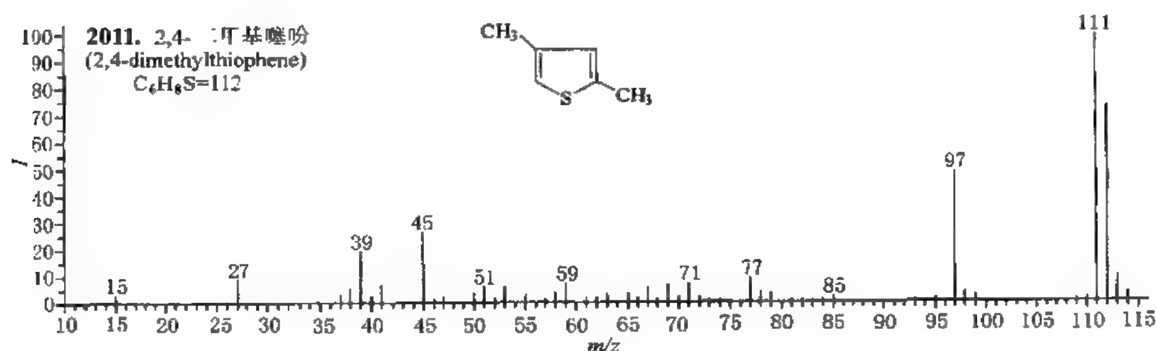
（2）二甲基噻吩类(2010～2012)的 M－H 离子也很强，另有明显的 M－$CH_3$ 离子，$m/z$ 45和 $m/z$ 39 同样存在，增加的两个离子是 $m/z$ 59（ $CH_3C\equiv\overset{+}{S}$ ）和 $m/z$ 53(M－$CH_3CS$)。

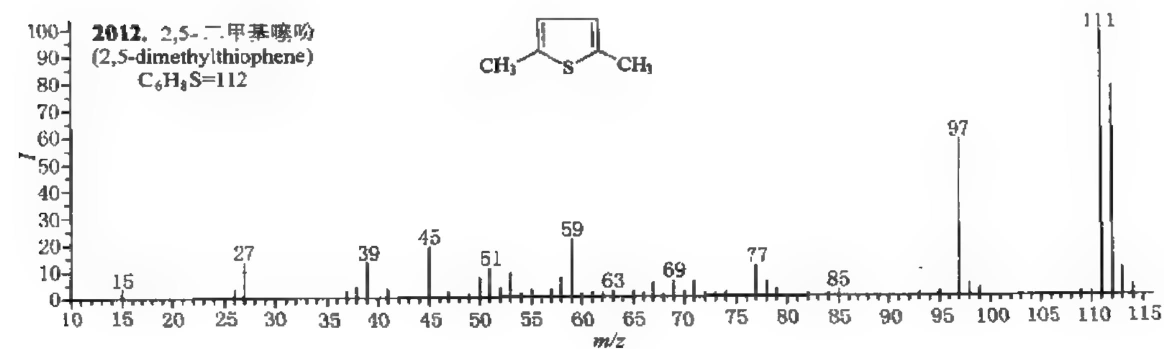
（3）三甲基噻吩（2013）的裂解与二甲基取代者的相似，但 M－$CH_3$ 离子更强些。

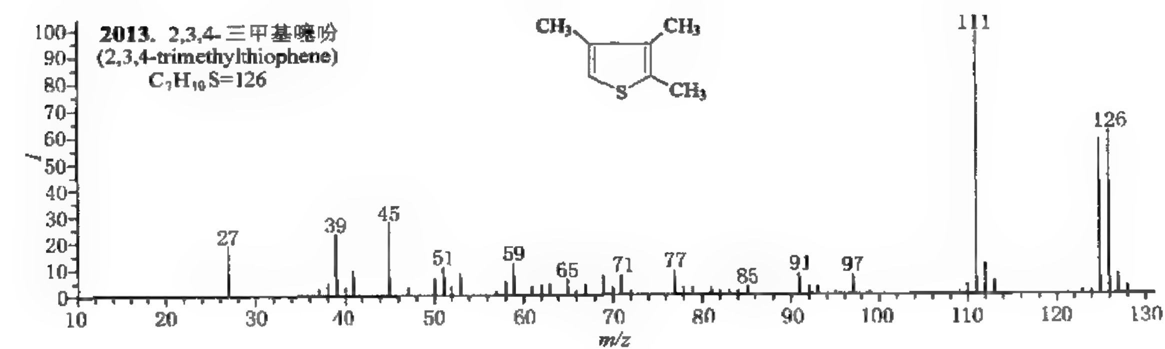



2010. 2,3-二甲基噻吩
(2,3-dimethylthiophene)
C6H8S=112
CH3
S
CH3
97
111
45
27
39
51
59
67
77
85
m/z
I

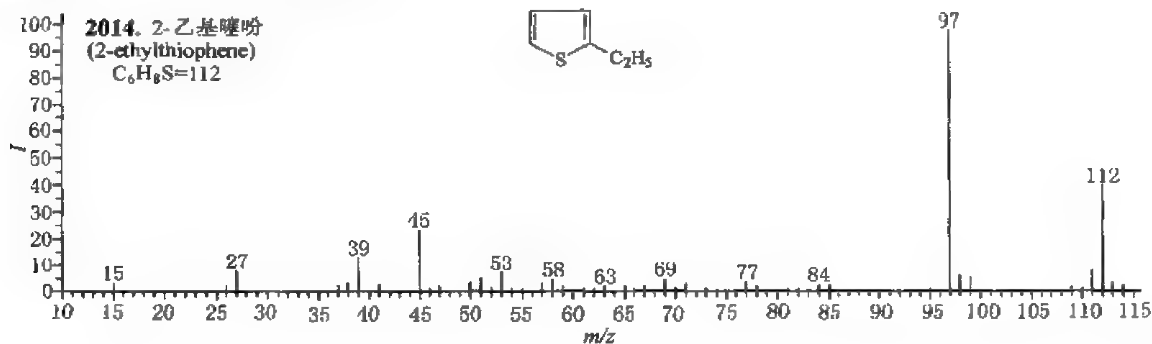

2011. 2,4-二甲基噻吩
(2,4-dimethylthiophene)
C6H8S=112
CH3
S
CH3
111
97
45
39
27
15
51
59
71
77
85
m/z
I

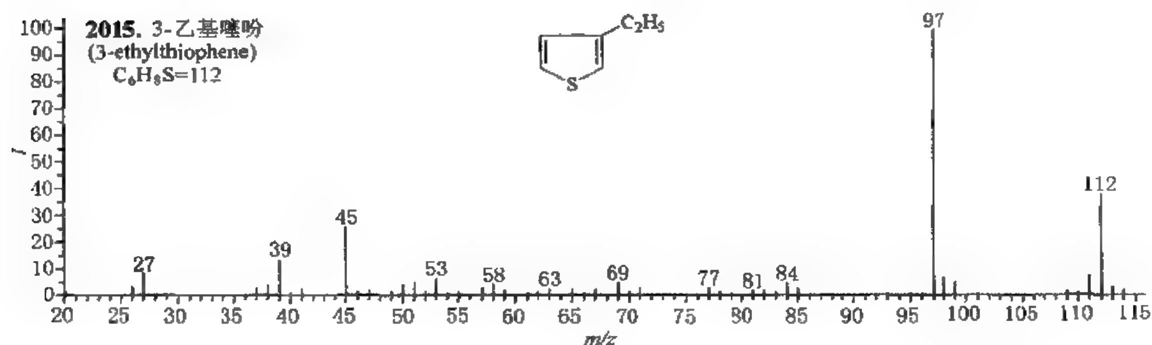

2012. 2,5-二甲基噻吩
(2,5-dimethylthiophene)
C6H8S=112
CH3
S
CH3
111
97
45
59
27
39
51
15
63
69
77
85
m/z
I


2013. 2,3,4-三甲基噻吩
(2,3,4-trimethylthiophene)
C7H10S=126
CH3
CH3
S
CH3
111
126
45
39
27
51
59
65
71
77
85
91
97
m/z
I

## 三、乙基噻吩类

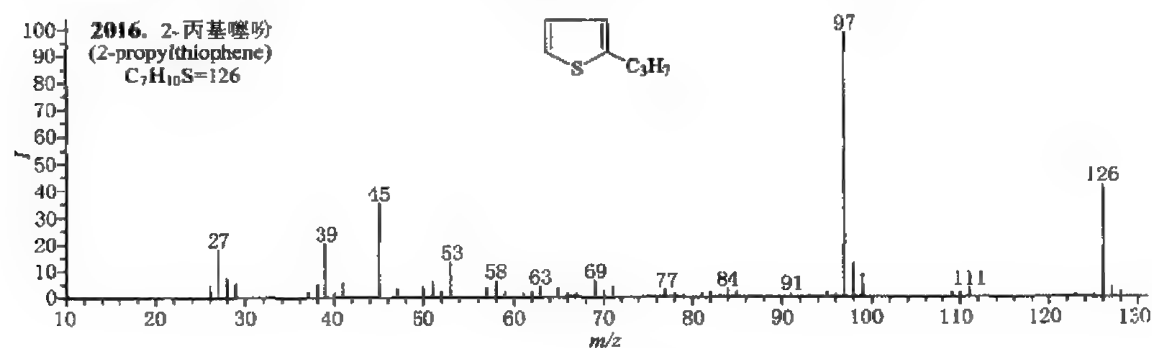
乙基噻吩类（2014，2015）的 M－H 离子很弱，M－$CH_3$ 离子与三甲基取代者的相似是基峰，$m/z$ 45 和 $m/z$ 39 普遍存在。



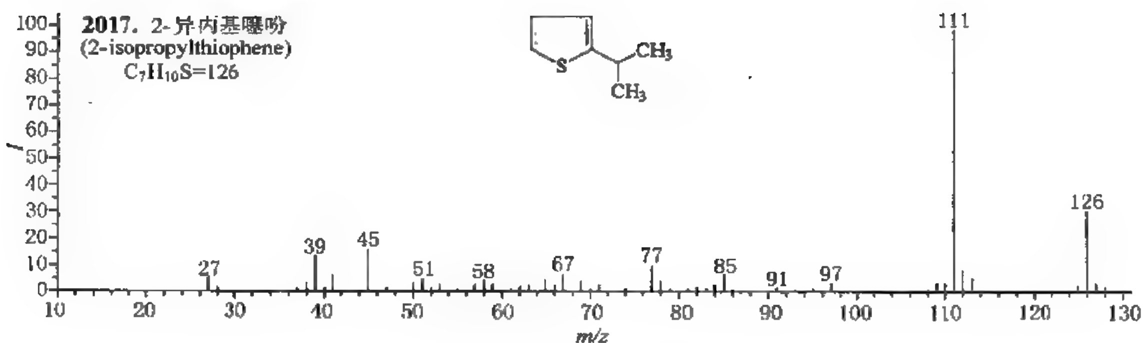

## 四、丙基噻吩类

丙基噻吩（2016）的 M－$C_2H_5$ 离子是基峰，另有离子 $m/z$ 45 和 $m/z$ 39。



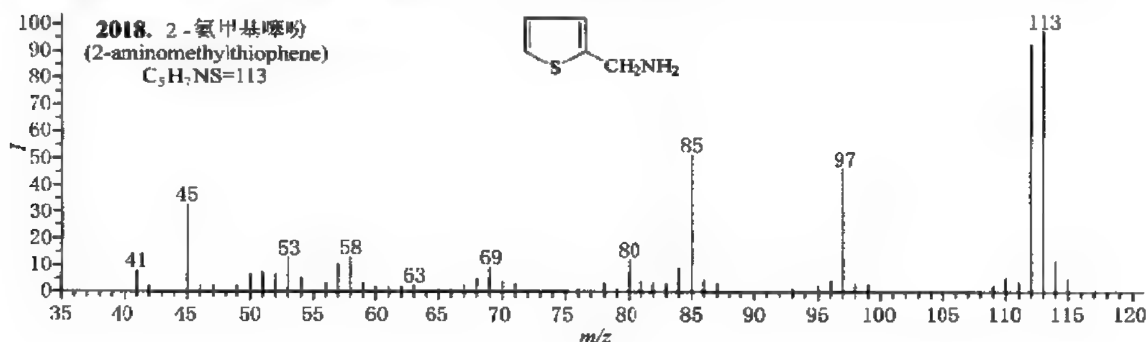

## 五、异丙基噻吩类

异丙基噻吩（2017）的 M－$CH_3$ 离子是基峰，仍有离子 $m/z$ 45 和 $m/z$ 39。



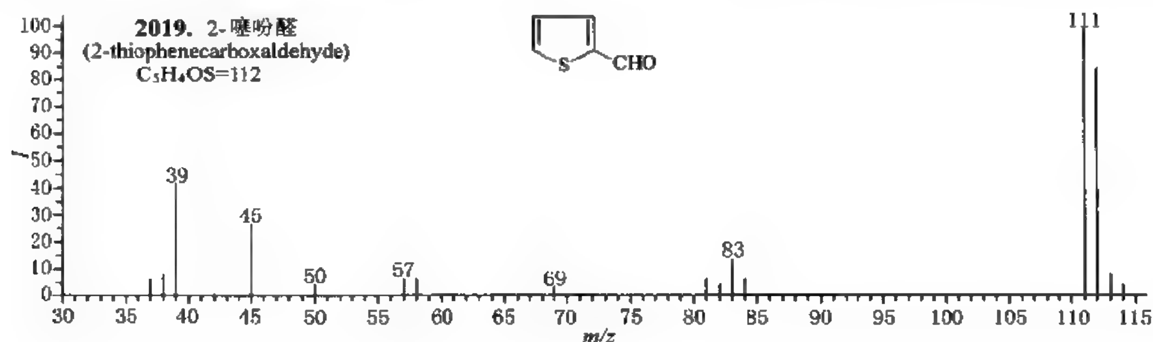

## 六、氨甲基噻吩类

氨甲基噻吩（2018）有强峰 M－H，M－$NH_2$，M－H－CNH，*m/z* 45 和 *m/z* 39。




## 七、噻 吩 醛 类

噻吩醛（2019）有很强的 M－H 离子，其他离子是 M－CO，M－CO－H，*m/z* 45 和 *m/z* 39。

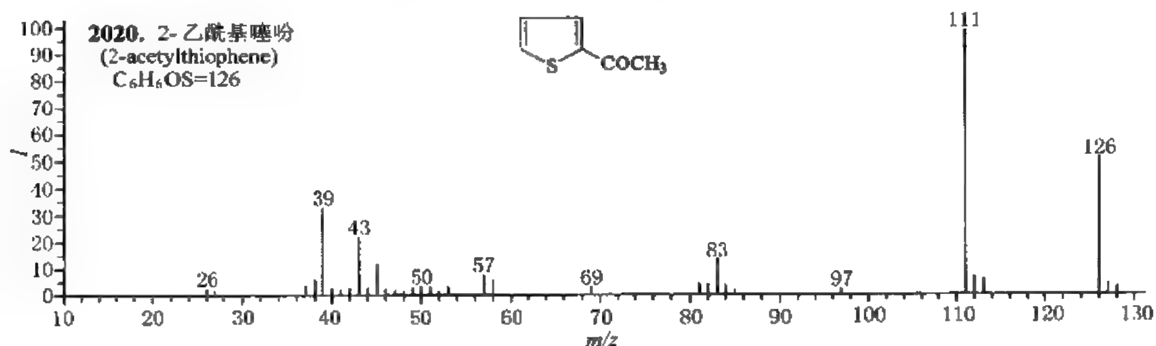


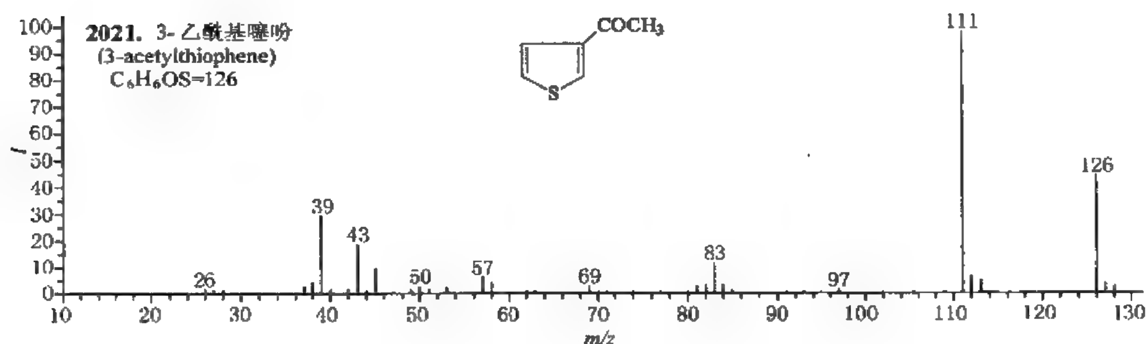

## 八、乙酰基噻吩类

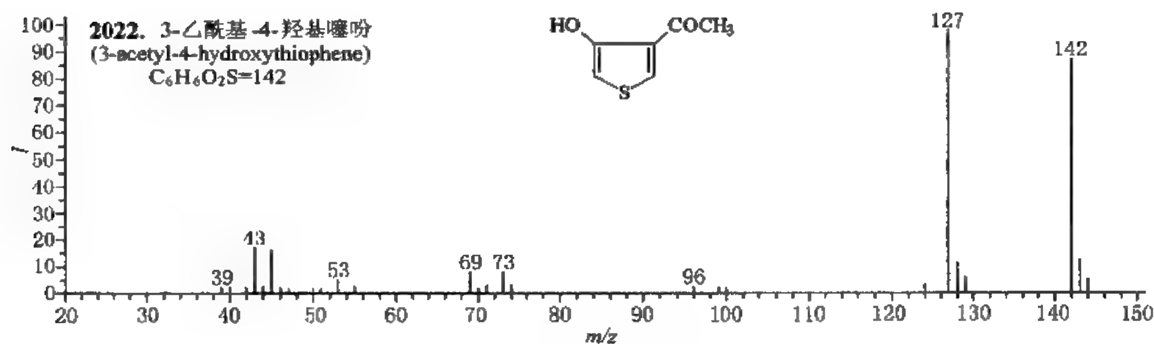
（1）乙酰基噻吩类（2020，2021）都有很强的 M－$CH_3$ 离子，继续的裂解是失去一氧化碳，*m/z* 45 和 *m/z* 39 仍存在，区别于烷基噻吩类的特征是这类化合物有明显的离子*m/z* 43

($CH_3C\overset{+}{O}$)。

(2) 3-乙酰基-4-羟基噻吩 (2022) 的裂解基本与上述相同，但有不强的失水离子 $m/z$ 124 为其特征峰。



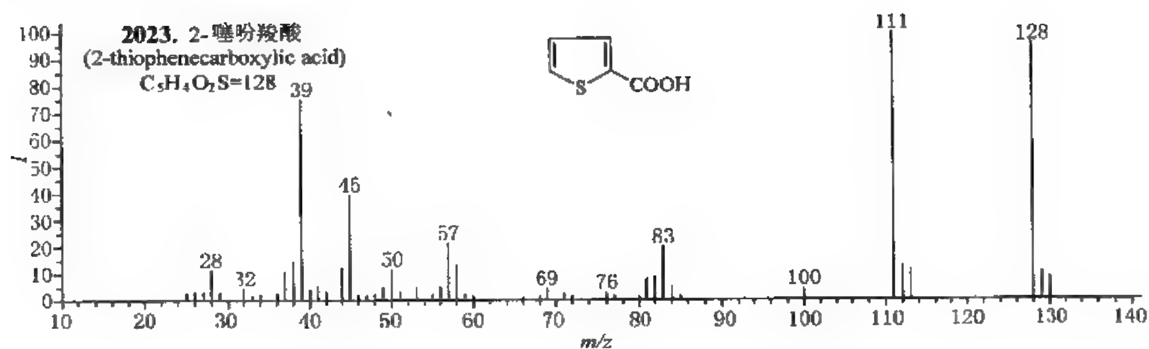



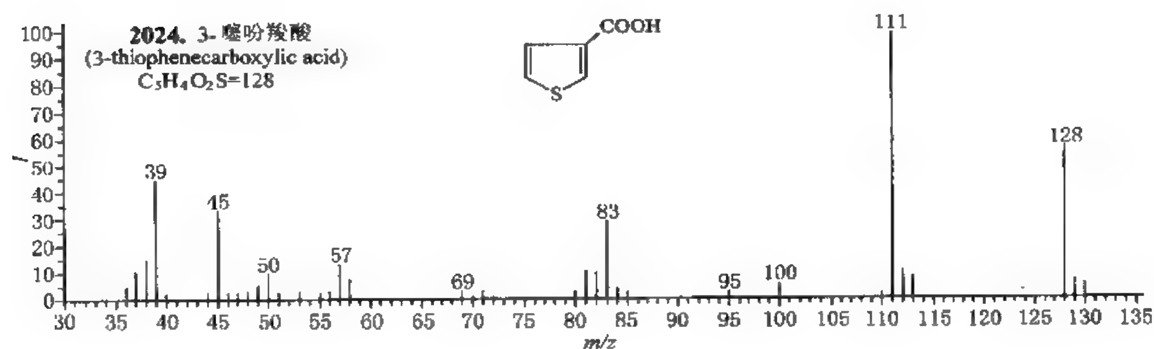



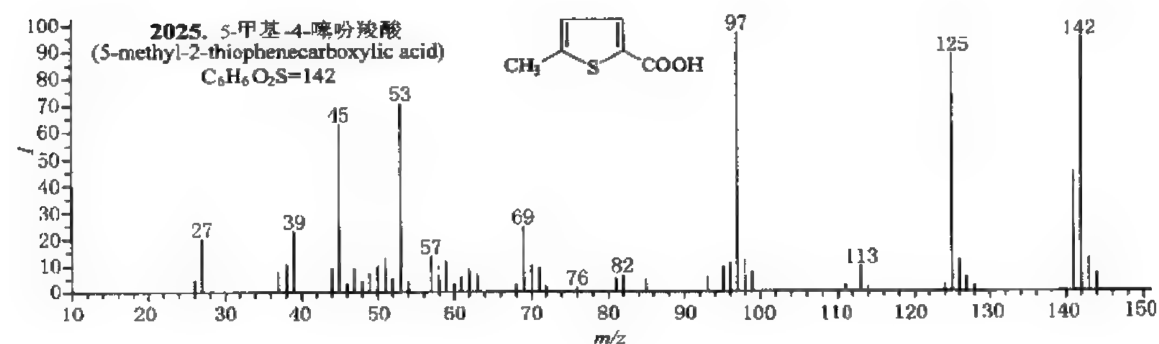

## 九、噻吩羧酸类

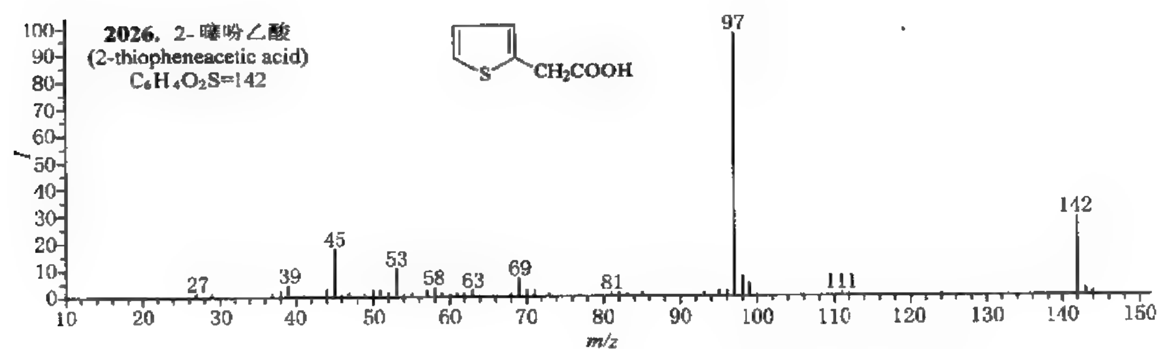
(1) 噻吩甲酸类 (2023～2025) 的裂解途径是 M－OH－CO。

(2) 噻吩乙酸 (2026) 的主要裂解是失去羧基。


2023. 2-噻吩羧酸
(2-thiophenecarboxylic acid)
$C_5H_4O_2S$=128
S
COOH
111
128
39
45
57
50
83
28
32
69
76
100
I
m/z

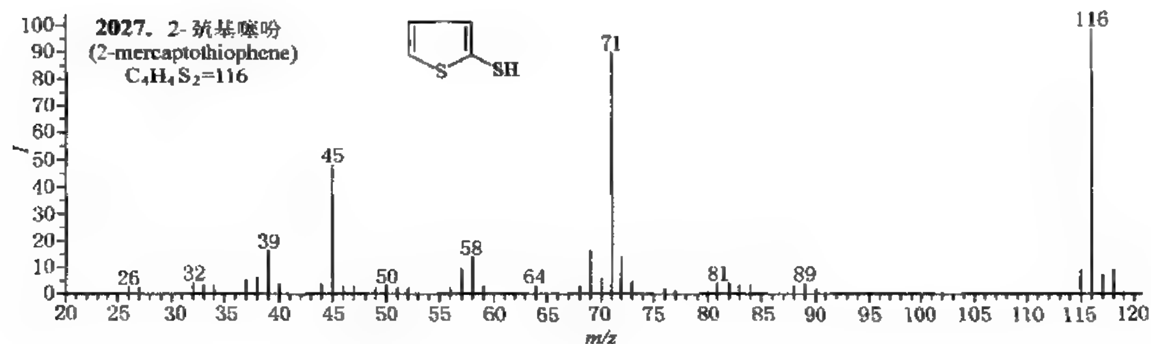

2024. 3-噻吩羧酸
(3-thiophenecarboxylic acid)
$C_5H_4O_2S$=128
COOH
S
111
128
39
45
83
57
50
69
95
100
I
m/z

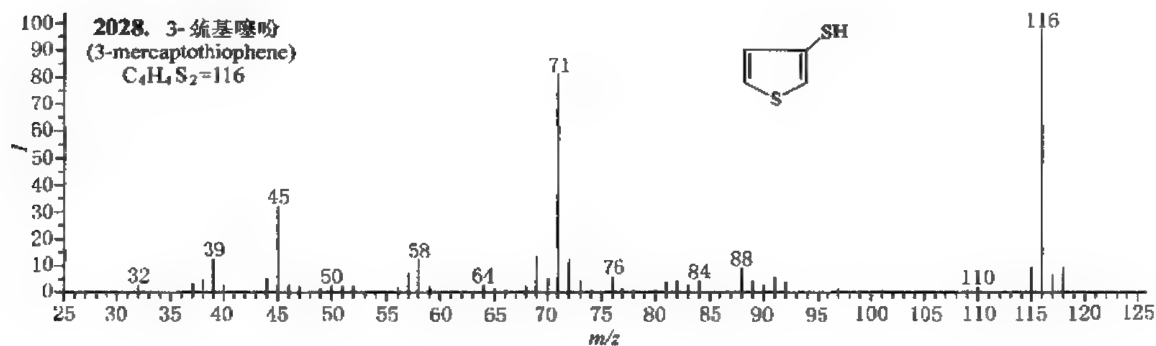

2025. 5-甲基-4-噻吩羧酸
(5-methyl-2-thiophenecarboxylic acid)
$C_6H_6O_2S$=142
$CH_3$
S
COOH
97
142
125
53
45
69
27
39
57
113
82
76
I
m/z


2026. 2-噻吩乙酸
(2-thiopheneacetic acid)
$C_6H_6O_2S$=142
S
$CH_2COOH$
97
142
45
53
39
27
58
63
69
81
111
I
m/z

## 十、巯基噻吩类

巯基噻吩类（2027，2028）主要有一对互补离子 $m/z$ 71（M－45）和 $m/z$ 45（M－71）。

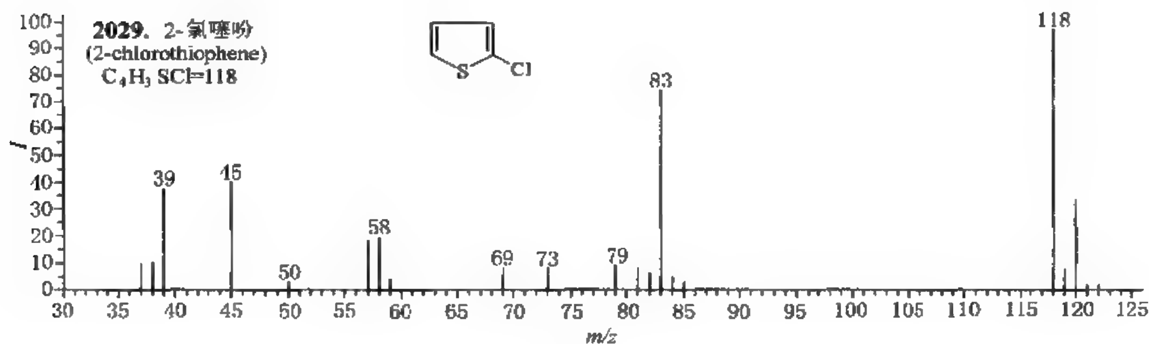


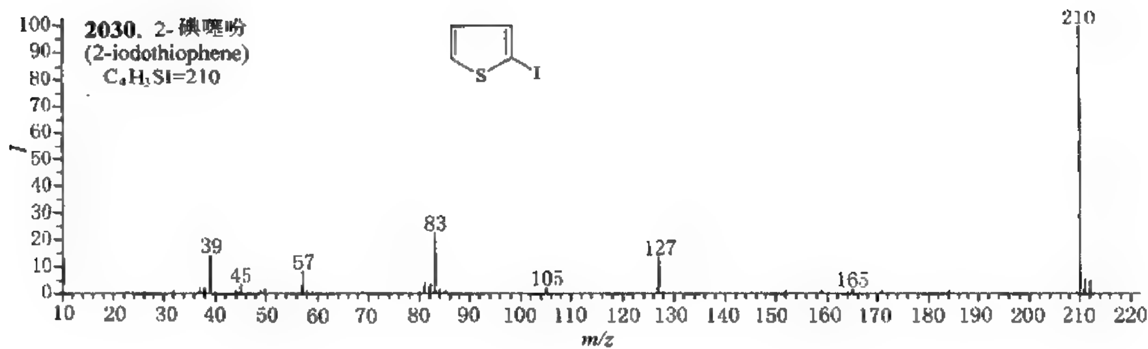



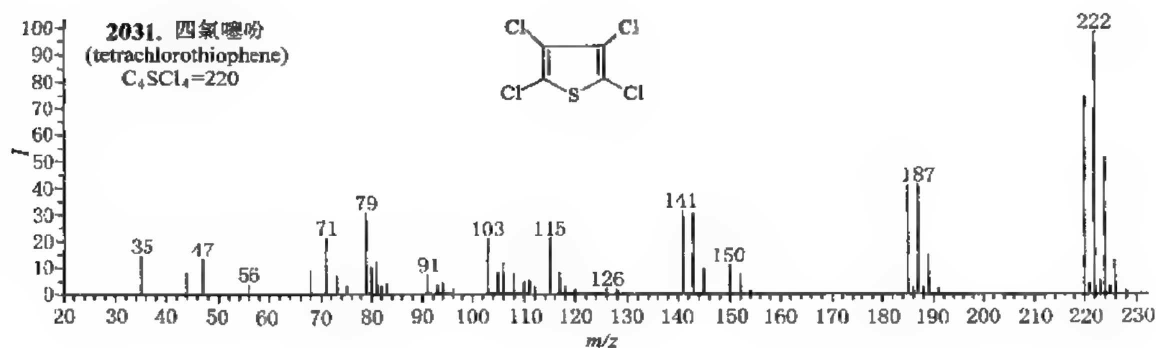

## 十一、卤代噻吩类

（1）氯和碘代噻吩（2029，2030）主要是失去卤原子。

（2）四氯噻吩（2031）能连续失去全部的氯原子，另有 M－ClCS 离子（$m/z$ 141）。

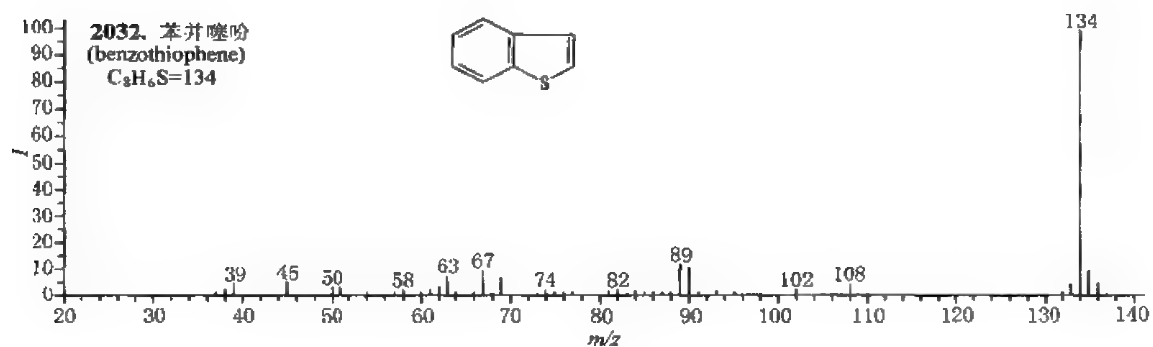




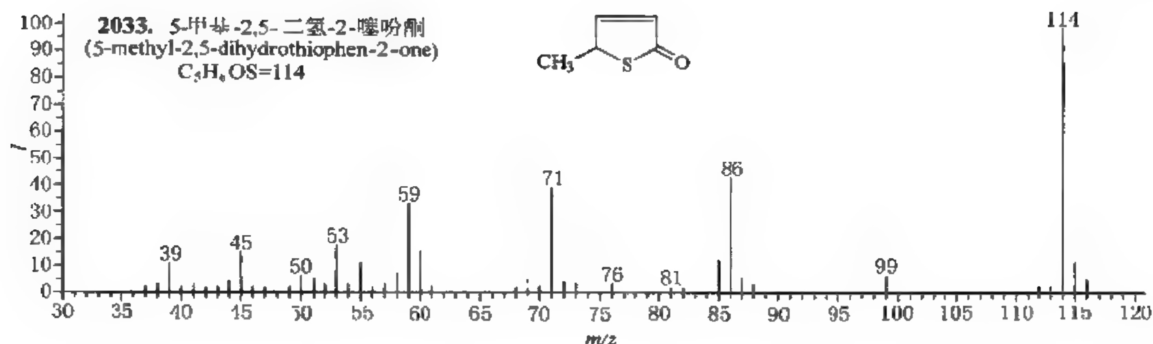

## 十二、苯并噻吩类

苯并噻吩（2032）主要有 $M-C_2H_2$ 和 M−CHS 离子。




## 十三、甲基二氢噻吩酮类

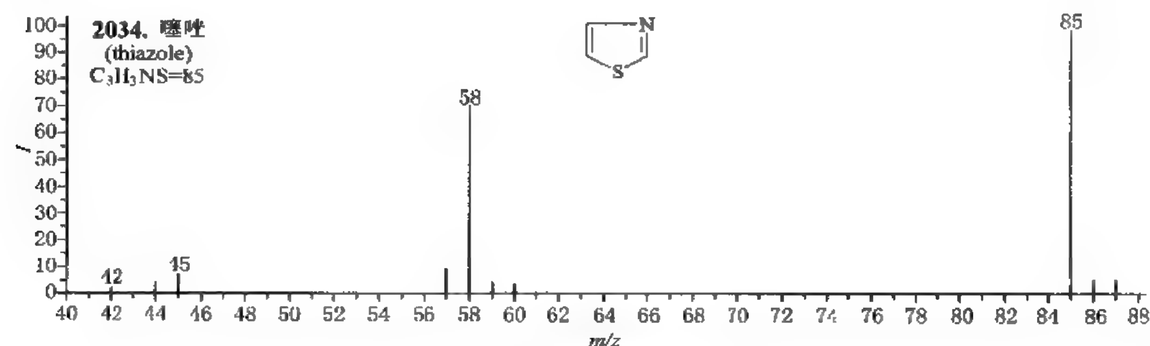
5-甲基-2,5-二氢-2-噻吩酮（2033）的裂解途径是 $M-CH_3-CO$ 或 $M-CO-CH_3$。




# 第七节 噻 唑 类

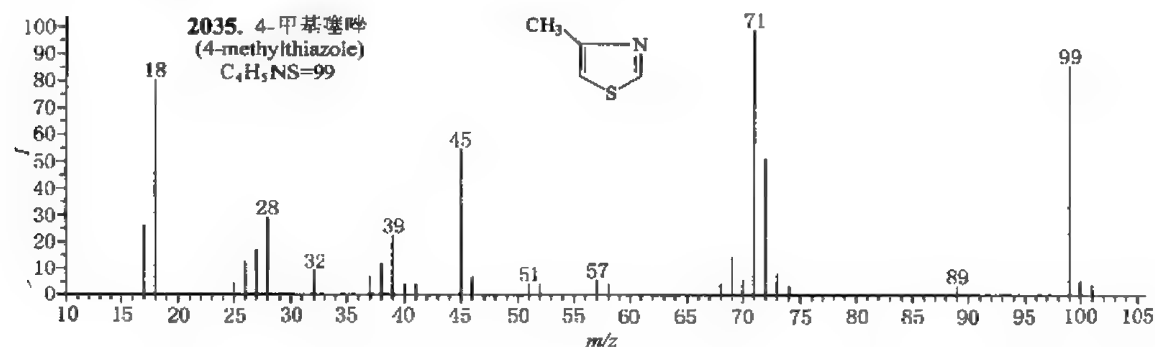
## 一、噻 唑

噻唑（2034）的两个主要碎片离子是 M－CHN 和 $m/z$ 45，两者的结构是 $\overset{+\cdot}{S}$（三元环）和 $CH\equiv\dot{S}$。



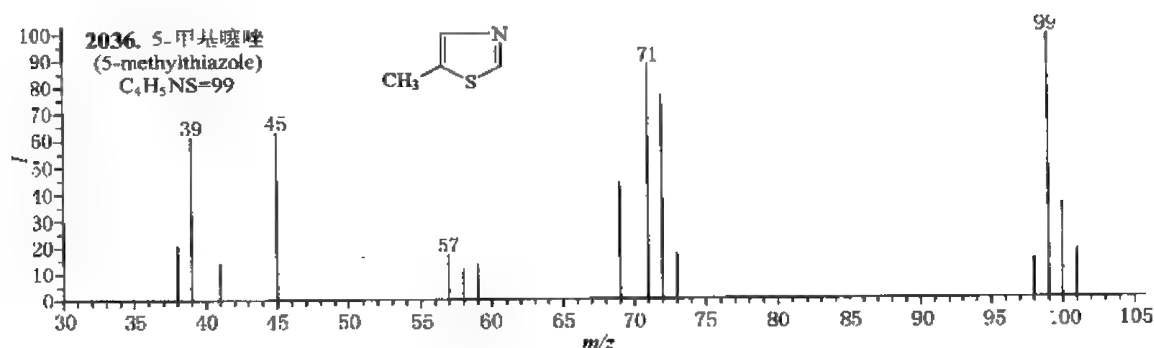

## 二、甲基噻唑类

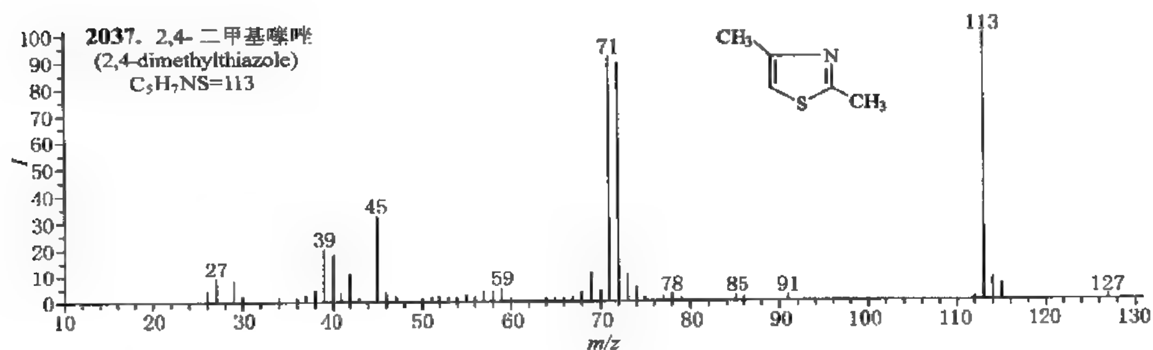
（1）单甲基噻唑类（2035，2036）主要有三个碎片离子，即 M－CHN，M－CHN－H 和 $m/z$ 45。

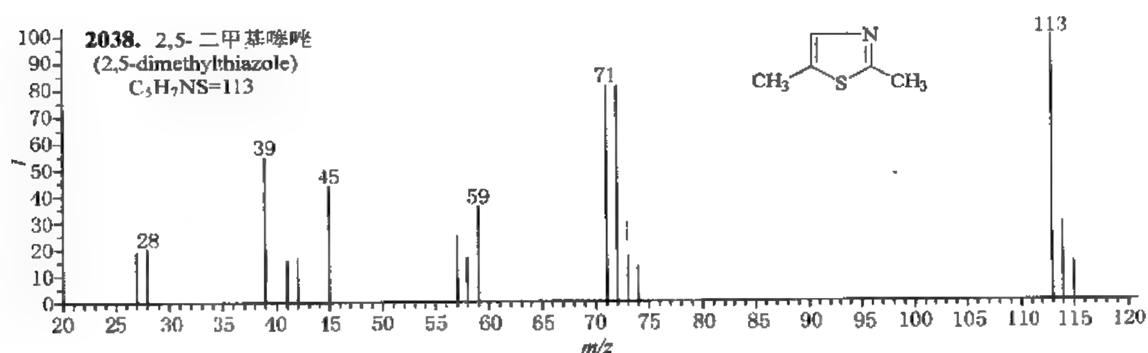


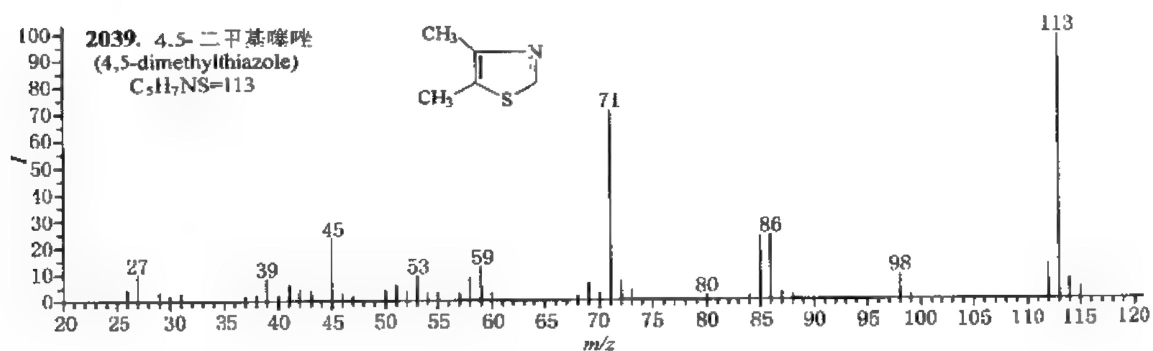

（2）2,4-和 2,5-二甲基噻唑（2037，2038）都有四个主要离子，即 M－$CH_3CN$，M－$CH_3CN$－H，$CH_3C\equiv\bar{S}$ 和 $CH\equiv\overset{+}{S}$，4,5-二甲基噻唑(2039)有五个重要离子，即M－$CH_3$，

M—CHN，M—CHN—H，M—$CH_3$—CHN 和 CH≡$\bar{S}$。



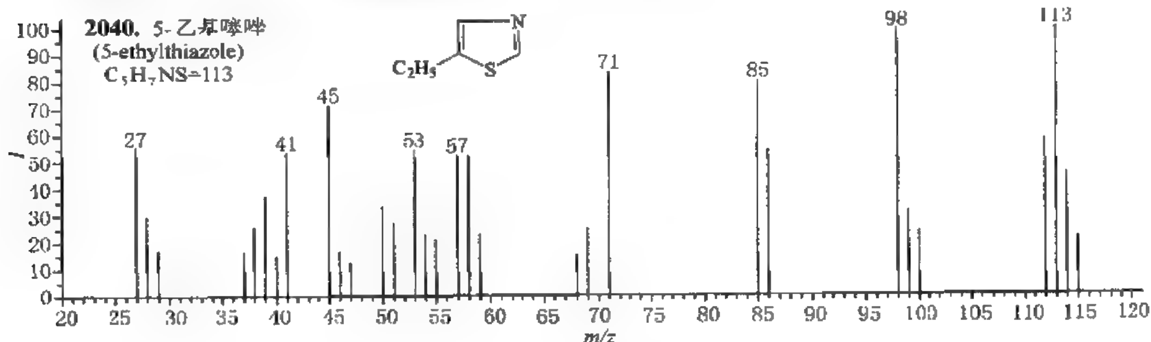



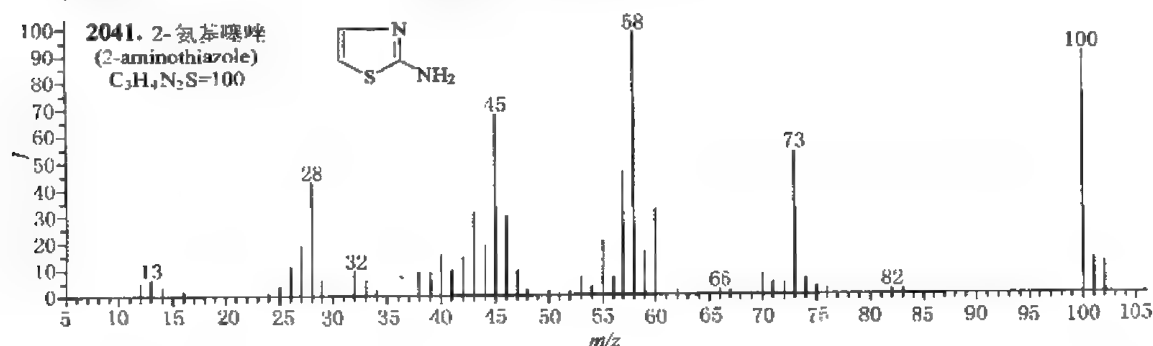
## 三、乙基噻唑类

乙基噻唑（2040）有二条裂解途径，即 M－H，M－$CH_3$－CHN 和 M－$C_2H_4$－CHN。



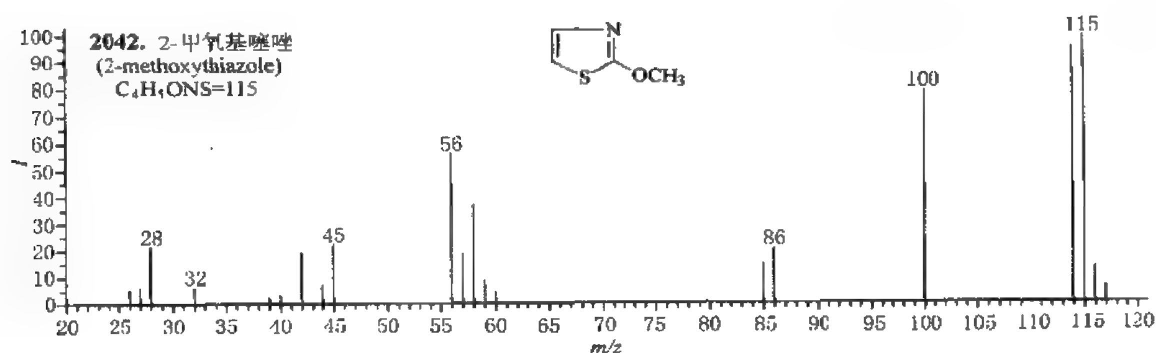

## 四、氨基噻唑类

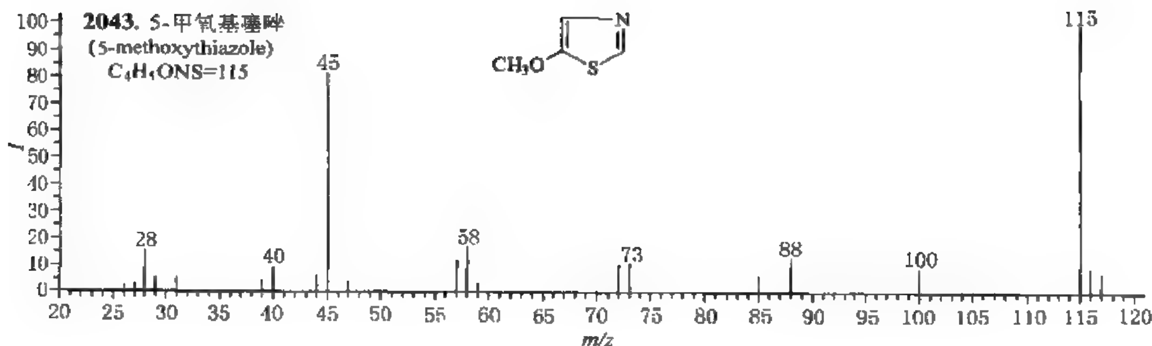
氨基噻唑（2041）主要有三个碎片离子，即 M－CNH，M－$NH_2CN$ 和 CH≡$\dot{S}$。




## 五、甲氧基噻唑类

甲氧基噻唑类（2042，2043）有一个共同的碎片离子 $m/z$ 58，它可能来自 M－$CH_2O$－CHN 或 M－CHN－$CH_2O$。

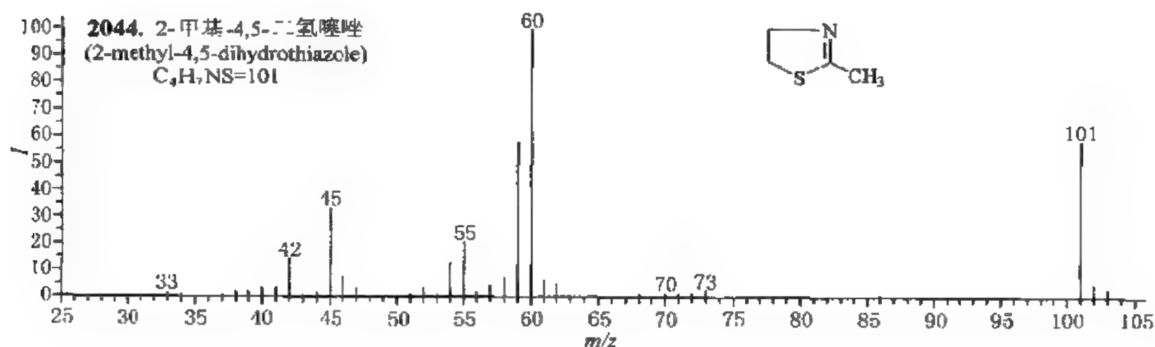


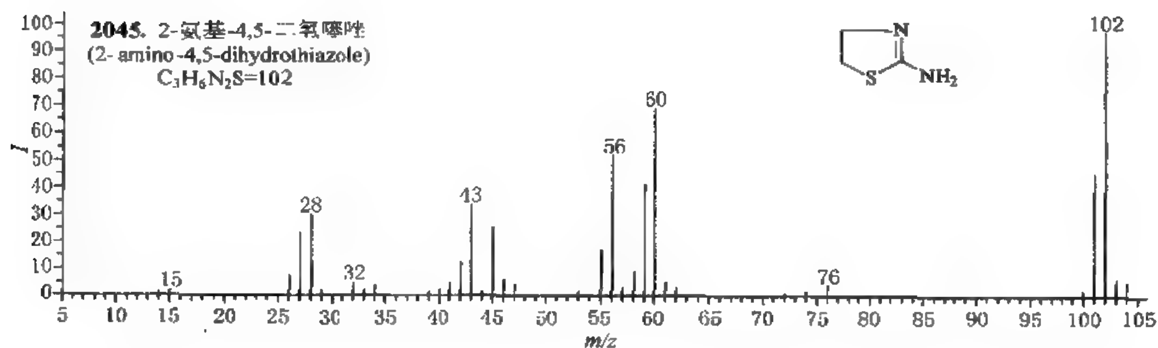


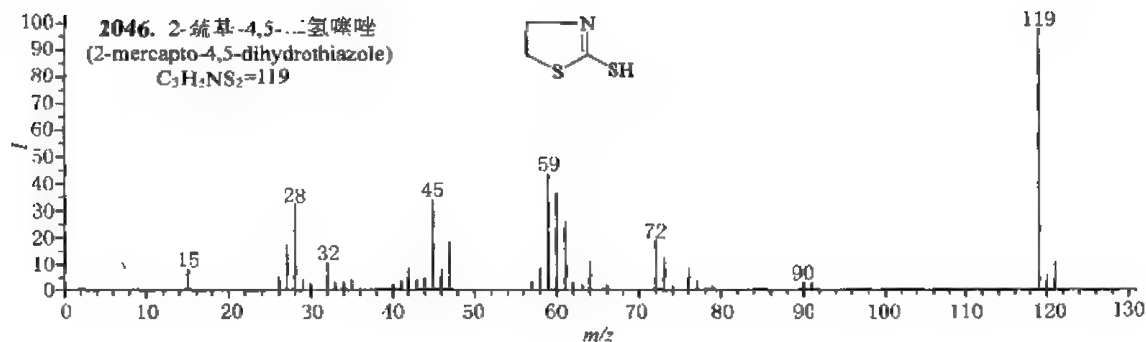

## 六、二氢噻唑类

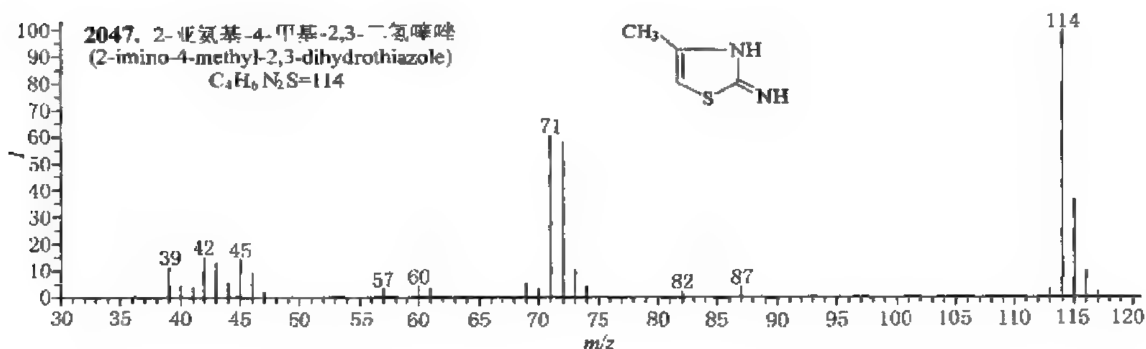
(1) 2-甲基二氢噻唑（2044）、2-氨基二氢噻唑（2045）和 2-巯基二氢噻唑（2046）都有显著的离子 $m/z$ 60，它应有共同的结构 $\overset{+\cdot}{S}$（三元环），分别为 $M-CH_3CN$、$M-NH_2CN$ 和 $M-SHCN$。

(2) 2-亚氨基-4-甲基-2,3-二氢噻唑（2047）的两个重要的碎片离子是 $m/z$ 72 和 $m/z$ 71，前者为 $M-NHCNH$，后者为再失一氢产生的，两者的结构可能是 $\ddot{S}$ $CH_3$ 和 $S$ $CH_2^{+}$。





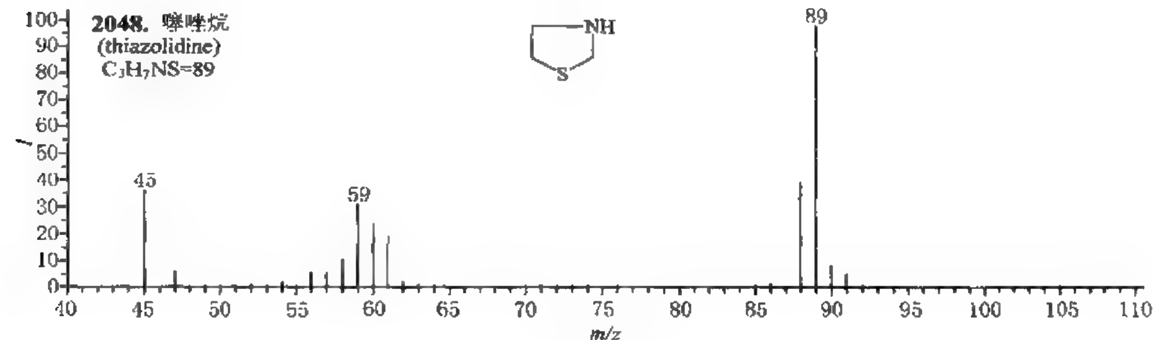

## 七、噻唑烷类

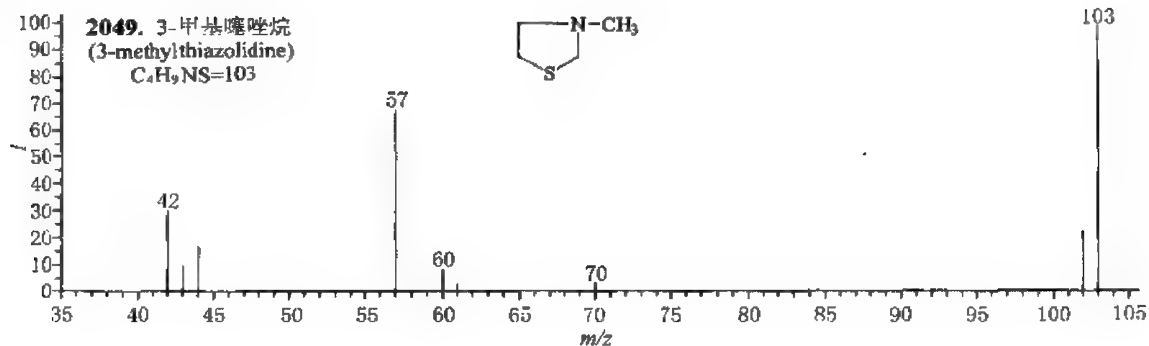
（1）噻唑烷(2048)本身的M−H离子很强，另有四个碎片离子 $m/z$ 61、60、59 和 $m/z$ 45，前三者的结构可能分别为 $\overset{S}{\triangle}\dot{N}H$，$\overset{+\cdot}{S}$ 和 $\overset{+}{S}$。

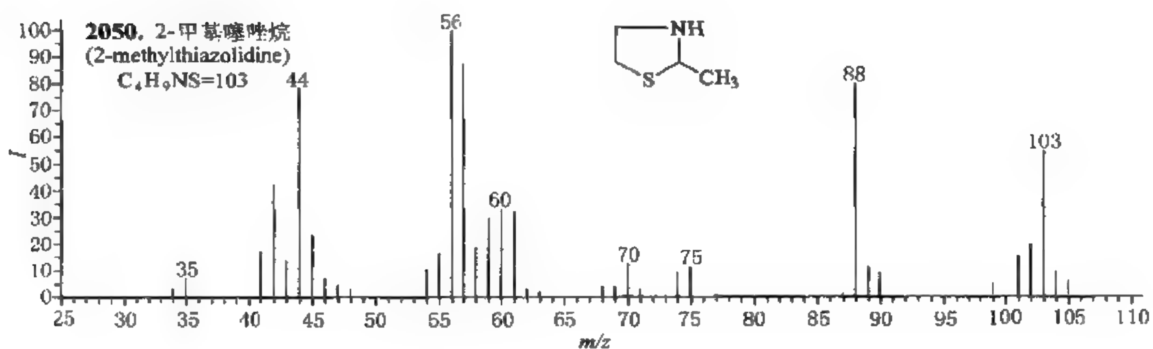
（2）$N$-甲基噻唑烷（2049）的主要碎片离子 $m/z$57 是分子离子失去 $CH_2S$。

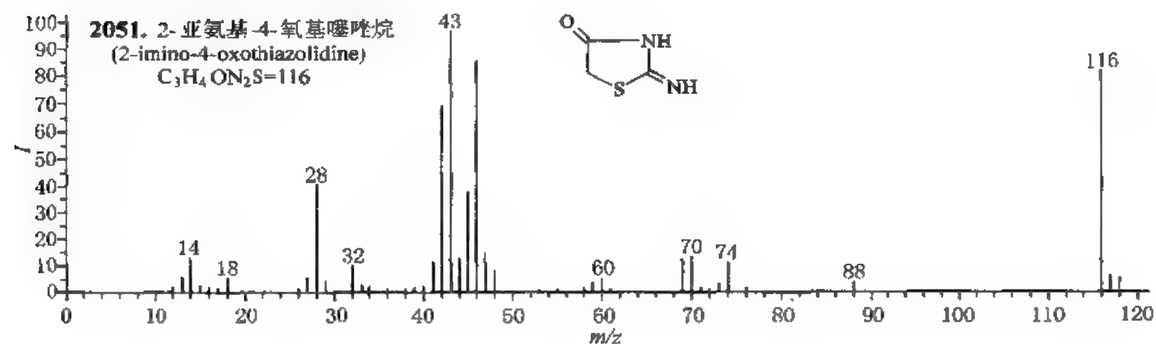
（3）2-甲基噻唑烷（2050）有 $M-CH_3$，$M-CH_2S$，$M-CH_2S-H$ 和 $CH_3CH{=}\overset{+}{N}H_2$ 四个主要碎片离子，分别为 $m/z$ 88、57、56 和 $m/z$ 44。

（4）2-亚氨基-4-氧基噻唑烷（2051）的三个重要碎片离子 $m/z$ 46、43 和 $m/z$ 42 可能分别有结构 $CH_2\overset{+\cdot}{S}$， $NHC{\equiv}\overset{+}{O}$ 和 $NH{=}C{=}NH^{+\cdot}$。





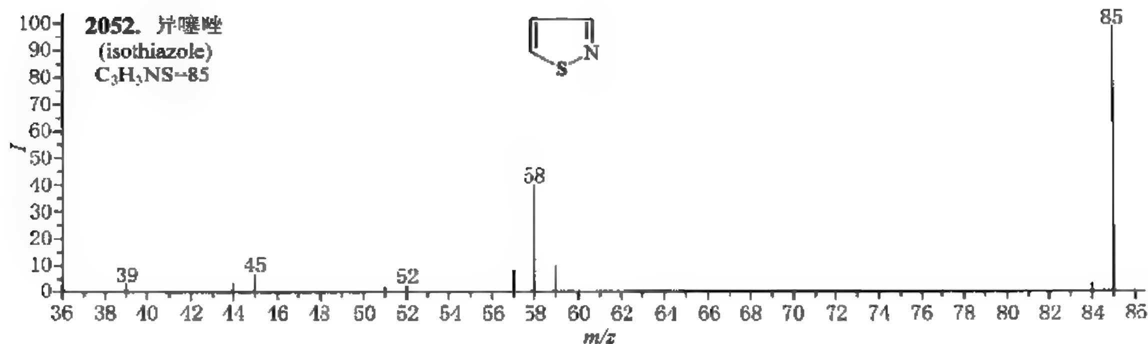




# 第八节　异 噻 唑 类

## 一、异 噻 唑

异噻唑（2052）和噻唑（2034）一样，也是只有两个主要离子 M—CHN（$m/z$ 58）和 $m/z$ 45。

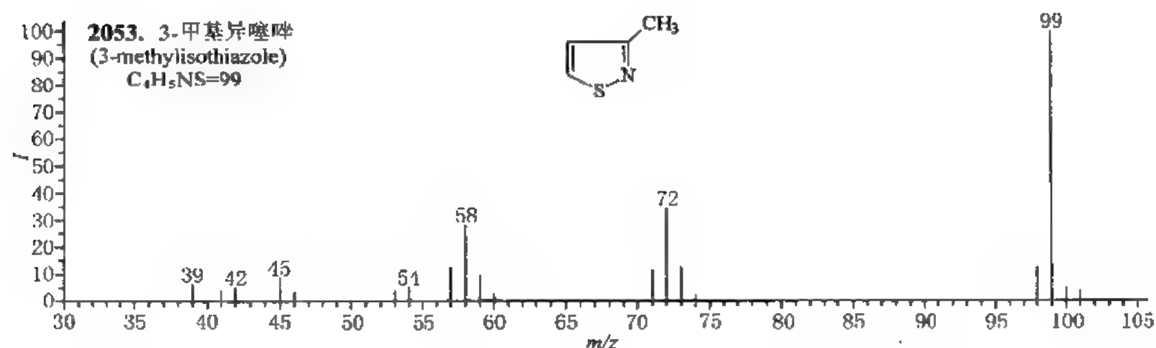


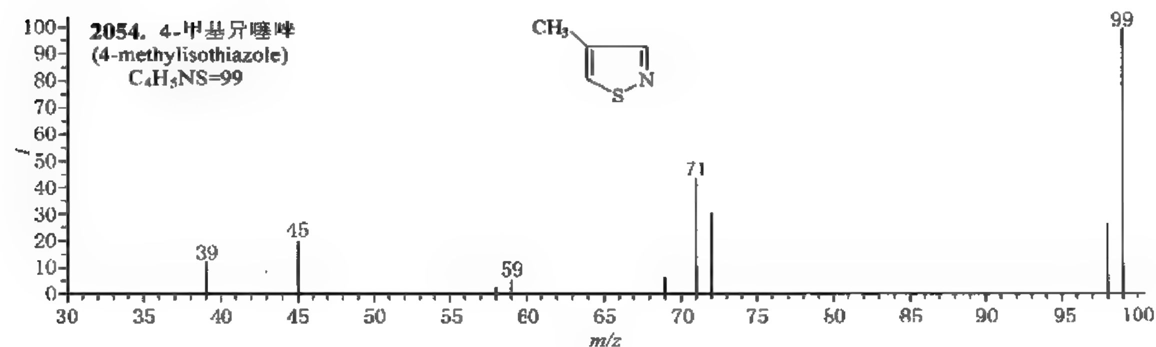

## 二、甲基异噻唑类

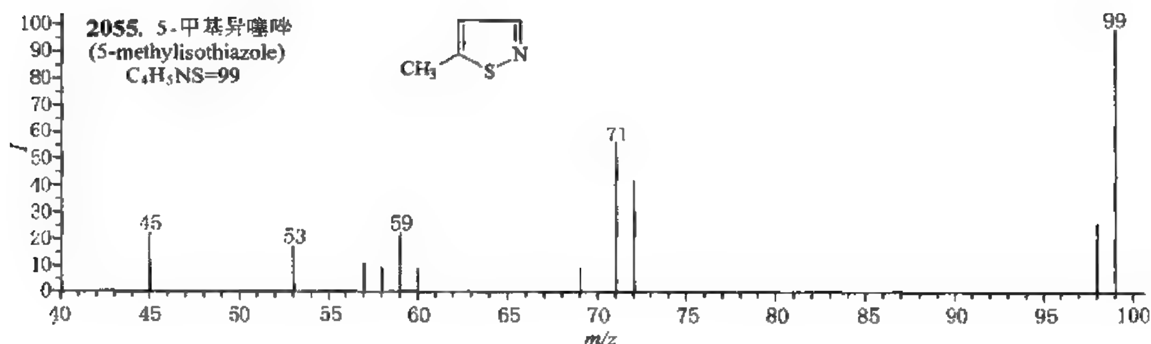
（1）3-甲基异噻唑（2053）的特征离子是 M－$CH_3CN$（*m/z* 58），产生离子 *m/z* 72（M－CHN）要重排甲基到别的碳原子上。

（2）4-和 5-甲基异噻唑（2054，2055）都有 M－H－CHN 和 M－CHN（分别为 *m/z* 71 和 *m/z* 72）离子，但后者的离子 *m/z* 59（$CH_3C{\equiv}\overset{+}{S}$）更强些。

以上三个化合物都有离子 *m/z* 45，它仍然是硫代甲酰基离子。



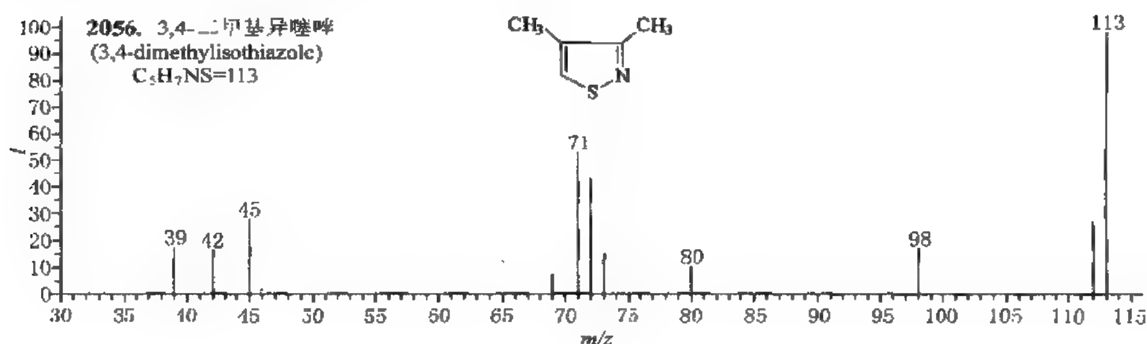


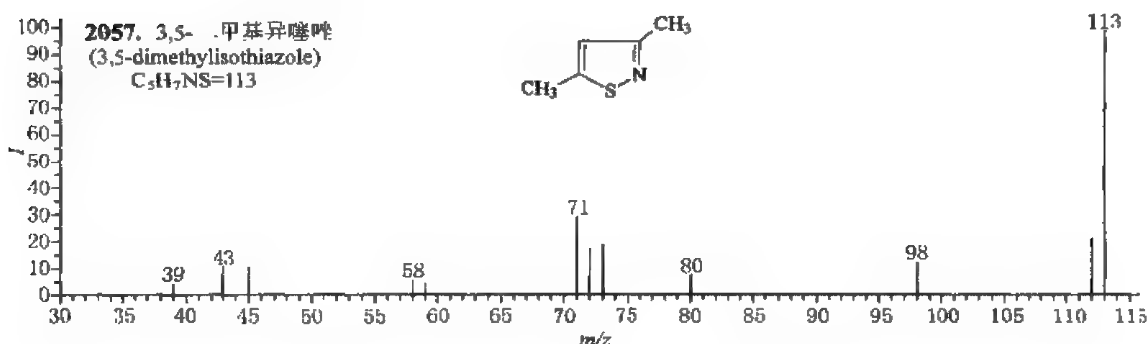

## 三、二甲基异噻唑类

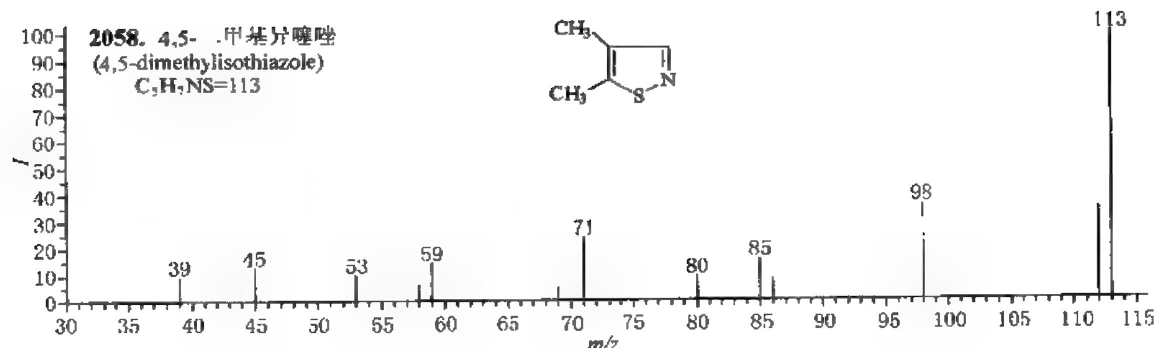
(1) 3,4-二甲基和 3,5-二甲基异噻唑 (2056, 2057) 都有 $M-CH_3CCH$, $M-CH_3CN$ 和 $M-CH_3-CHN$ 离子，分别为 $m/z$ 73、72 和 $m/z$ 71。

(2) 3,5-二甲基和 4,5-二甲基异噻唑 (2057, 2058) 都有离子 $m/z$ 59 ( $CH_3C{\equiv}\overset{+}{S}$ )，因而能与 3,4-二甲基取代物相区别。

(3) 4,5-二甲基异噻唑 (2058) 的 $M-CH_3$ 和 $M-CH_3-CHN$ 离子较强，又有 $M-CHN$ 和 $M-CHN-H$ 离子 (分别为 $m/z$ 98、71、86 和 $m/z$ 85)，而缺少 $m/z$ 72 和 $m/z$ 73 离子，因而能与 3,4-和 3,5-二甲基取代物 (2056, 2057) 相区别。



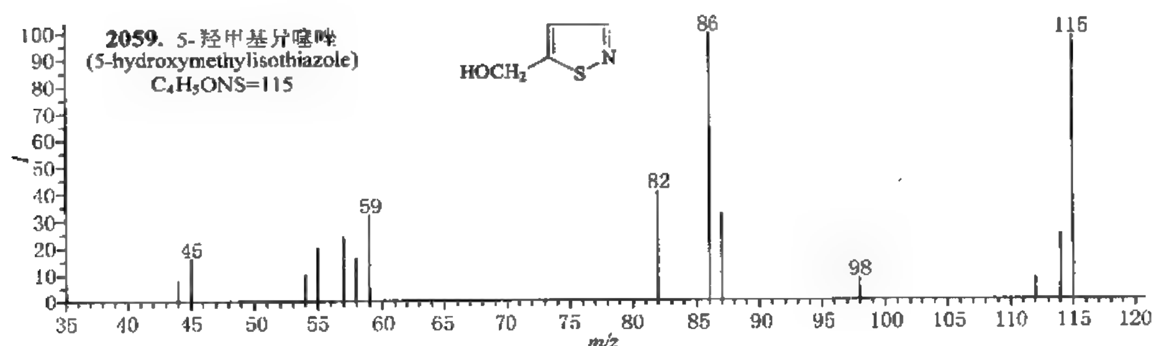


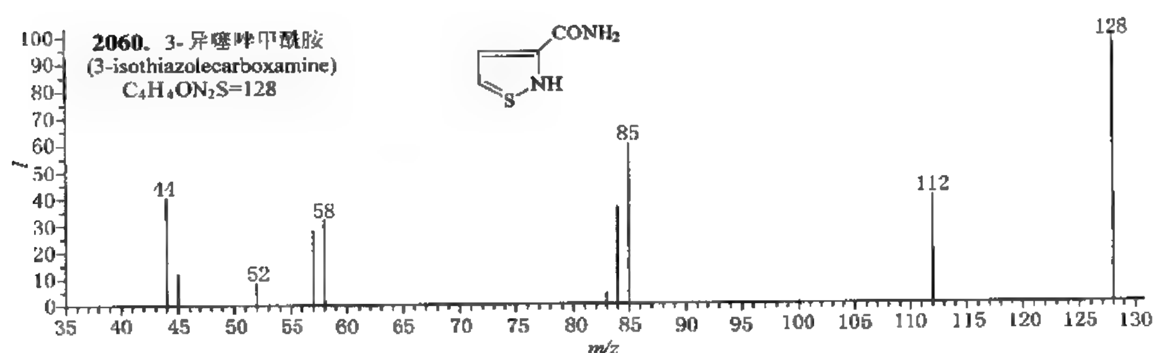

## 四、其他取代的异噻唑类

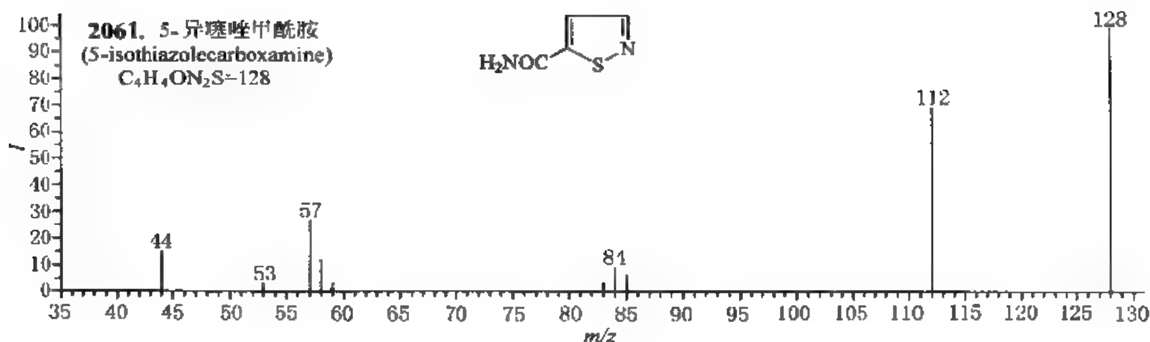
(1) 5-羟甲基异噻唑 (2059) 主要有 M－H，M－OH，M－H－CHN，M－CHO 和 M－SH 离子，离子 $m/z$ 59 可能具有 $\overset{+\cdot}{S}$–C=N 三元环结构。

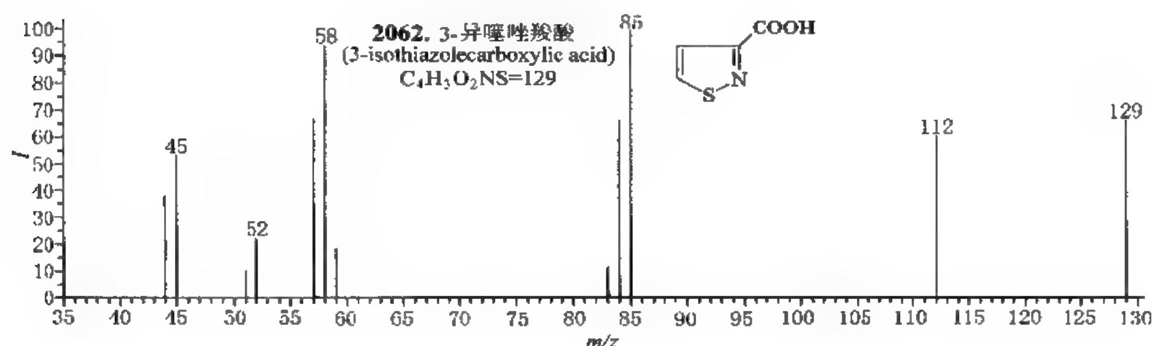
(2) 3-异噻唑甲酰胺 (2060) 和 5-异噻唑甲酰胺 (2061) 有相同质量的各碎片离子，但它们的相对丰度差别较大，这些碎片离子是 $m/z$ 112 ($M-NH_2$)，$m/z$ 85 (M－HNCO)，$m/z$ 84 ($M-NH_2-CO$)，$m/z$ 58 (M－HNCO－CHN)，$m/z$ 57 ($M-NH_2-CO-CHN$) 和 $m/z$ 44 ($\overset{+}{C}ONH_2$)。

(3) 3-异噻唑羧酸 (2062) 有两条裂解途径，即 M－OH－CO－CHN 和 $M-CO_2-CHN$。





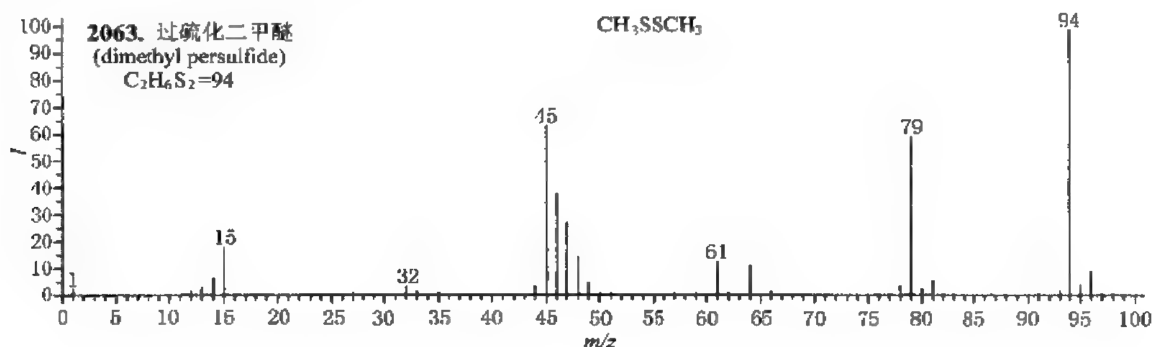

# 第九节　多硫化合物

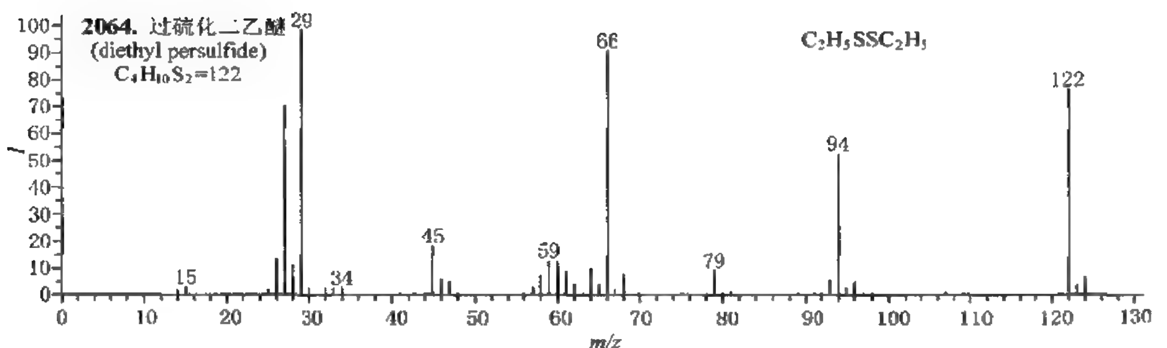
## 一、过硫化合物

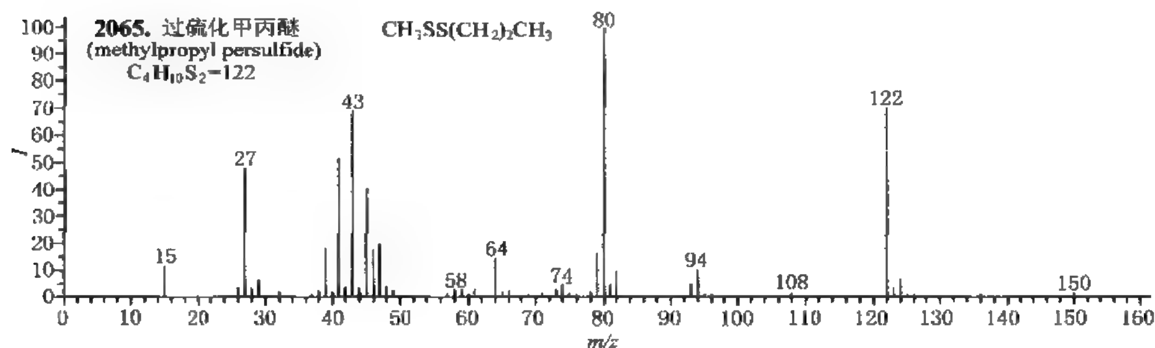
（1）过硫化二甲醚（2063）的主要碎片离子是 $M-CH_3$（$m/z$ 79），$m/z$ 48（$CH_3\overset{+\cdot}{S}H$），$m/z$ 47（$CH_2{=}\overset{-}{S}H$），$m/z$ 46（$CH_2\overset{-\cdot}{S}$）和 $m/z$ 45（$CH{\equiv}\overset{+}{S}$）。

（2）过硫化二乙醚（2064）的三个主要碎片离子是 $m/z$ 94（$M-C_2H_4$），$m/z$ 66（$M-C_2H_4-C_2H_4$）和 $m/z$ 29（$\overset{+}{C}_2H_5$）。

（3）过硫化甲丙醚（2065）的主要碎片离子是 $M-CH_3CHCH_2$（$m/z$ 80），$m/z$ 45（$CH{=}\overset{-}{S}$）和 $m/z$ 43（$\overset{+}{C}_3H_7$）。

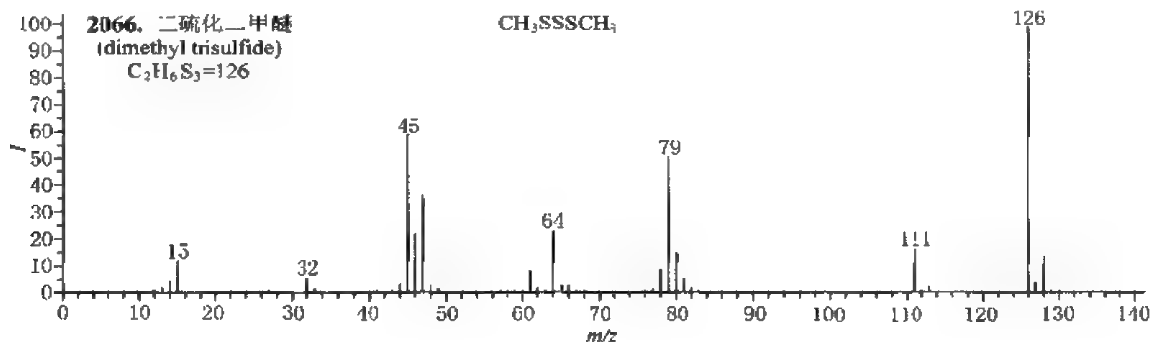




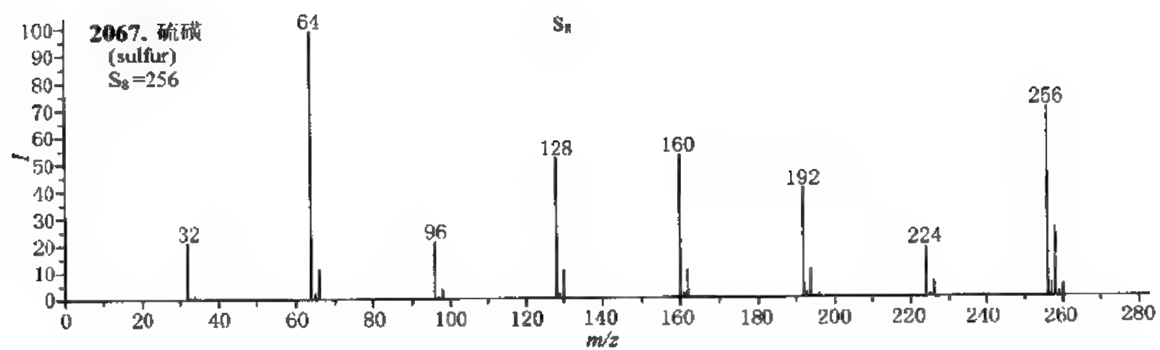

## 二、三硫化合物

二硫化二甲醚（2066）有 $M-CH_3$，$M-SCH_3$，$m/z$ 47（ $CH_2=\overset{+}{S}H$ ），46（$CH_2\overset{-\cdot}{S}$）和 45（ $CH\equiv\overset{+}{S}$ ）离子。




## 三、硫　　磺

硫磺（2069）有 $m/z$ 32、64、96、128、160、192、224 和分子离子 $m/z$ 256 八个离子，分别为 S，$S_2$，$S_3$，$S_4$，$S_5$，$S_6$，$S_7$ 和 $S_8$，以 $S_2$（$m/z$ 64）最强。所有多硫化合物都有强度不同的离子 $m/z$ 64，甚至在二硫之间有亚甲基存在时也有 $S_2$ 离子出现，这是由于 $S_2$ 为结合最紧密的离子。


2067. 硫磺
(sulfur)
S8=256
S8
64
32
96
128
160
192
224
256
I
m/z

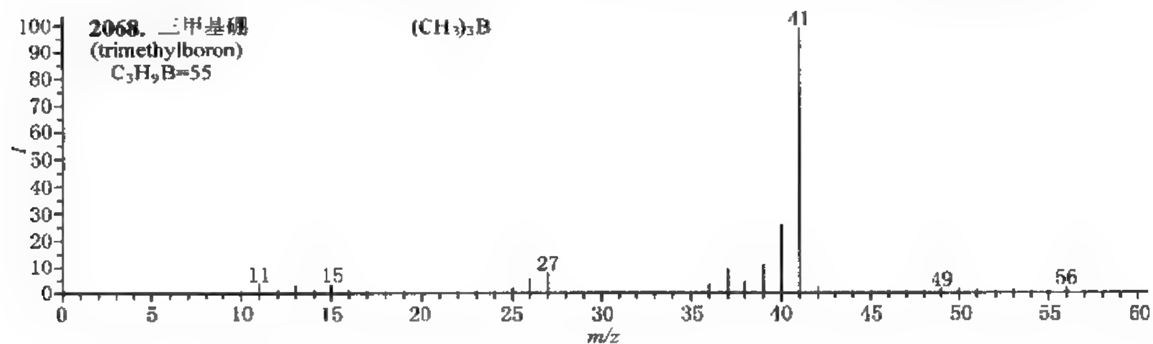
# 第十五章　元素有机化合物

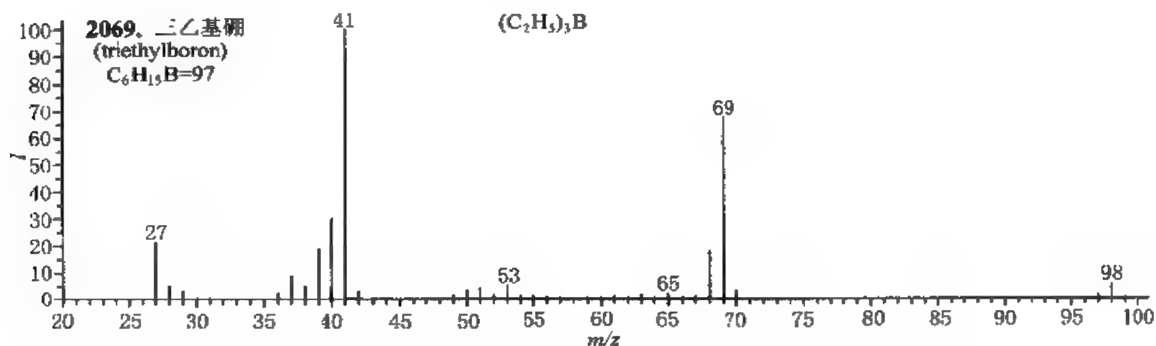
## 第一节　含硼、铝的化合物

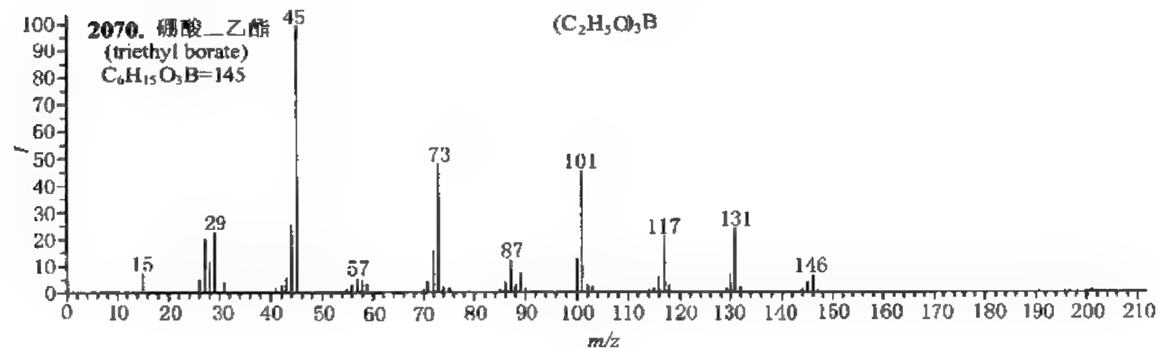
### 一、含硼的化合物

（1）三甲基硼（2068）的裂解只有失去甲基。

（2）三乙基硼（2069）的裂解途径是 $M-C_2H_5-C_2H_4$，后一步反应要转移氢原子。

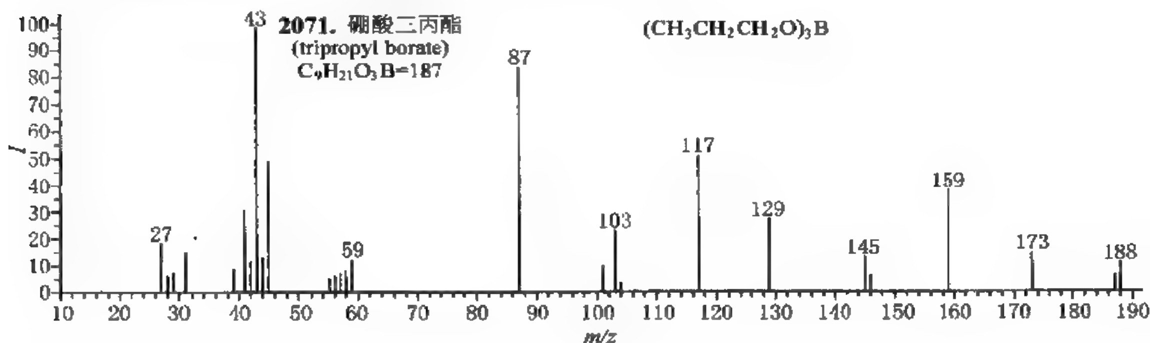


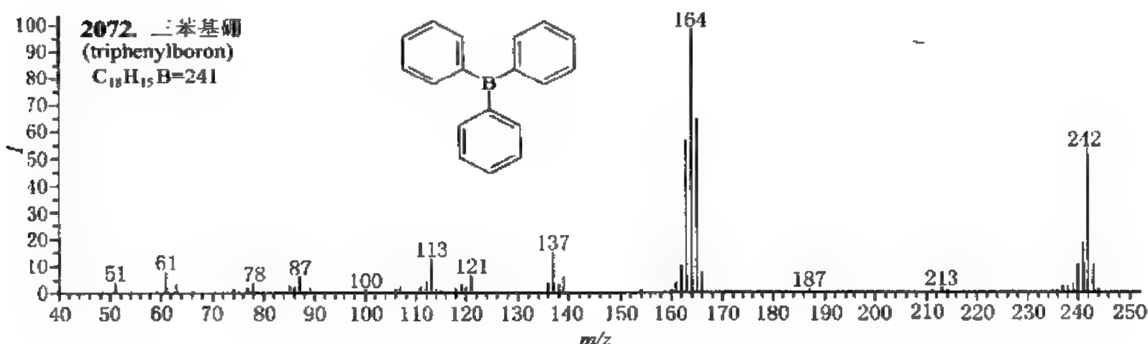



(3) 硼酸三乙酯（2070）的裂解是 $M-CH_3$，$M-C_2H_5$，$M-OC_2H_5$，$M-OC_2H_5-C_2H_4$，另有基峰离子 $m/z$ 45（$CH_3CH=\overset{+}{O}H$）。硼酸三丙酯（2071）的裂解方式相类似，例如有离子 $M-CH_3$，$M-C_2H_5$，$M-C_3H_7$，$M-OC_3H_7$，$M-C_2H_5-C_3H_6$，$M-C_3H_7-C_3H_6$ 和 $M-OC_3H_7-C_3H_6$，另有离子 $m/z$ 43（$C_3H_7^+$）和 59（$CH_3CH_2CH=\overset{+}{O}H$）。

(4) 三苯基硼（2072）的裂解是 $M-C_6H_5-H-H$。

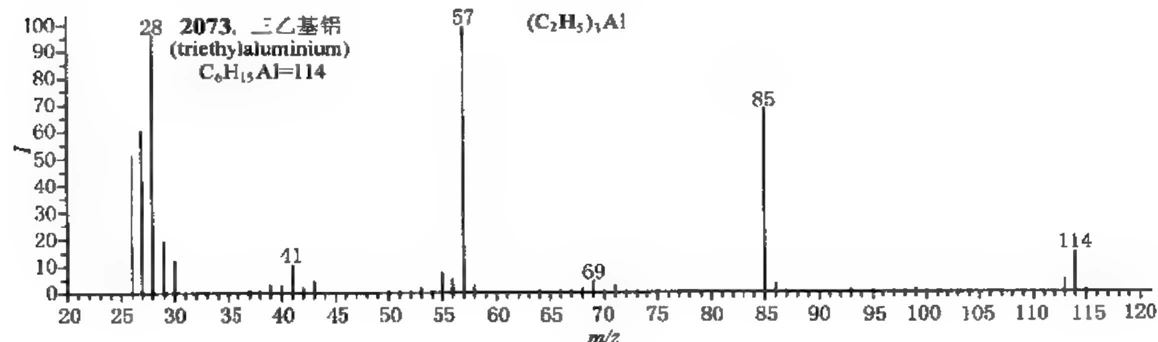


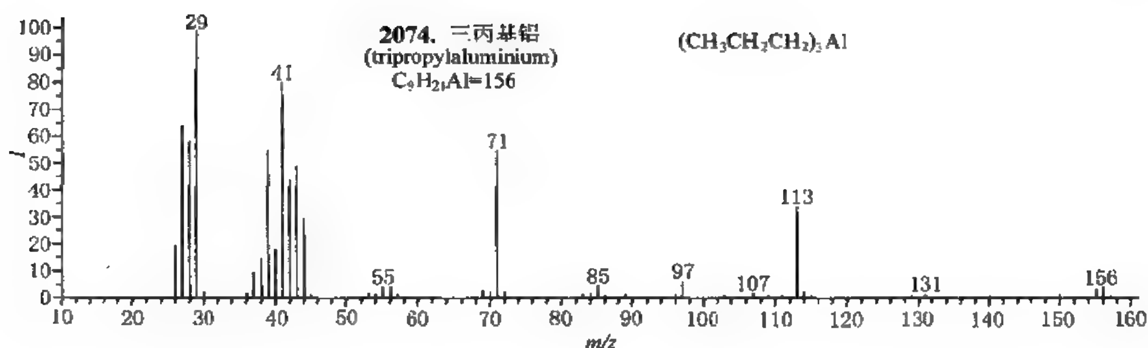




## 二、含铝的化合物

(1) 三乙基铝（2073）的裂解途径是 $M-C_2H_5-C_2H_4$（氢重排）。

(2) 三丙基铝（2074）的裂解途径是 $M-C_3H_7-C_3H_6-C_3H_6$（氢重排）。






## 第二节 含硅、锗、铅的化合物

### 一、含硅的化合物

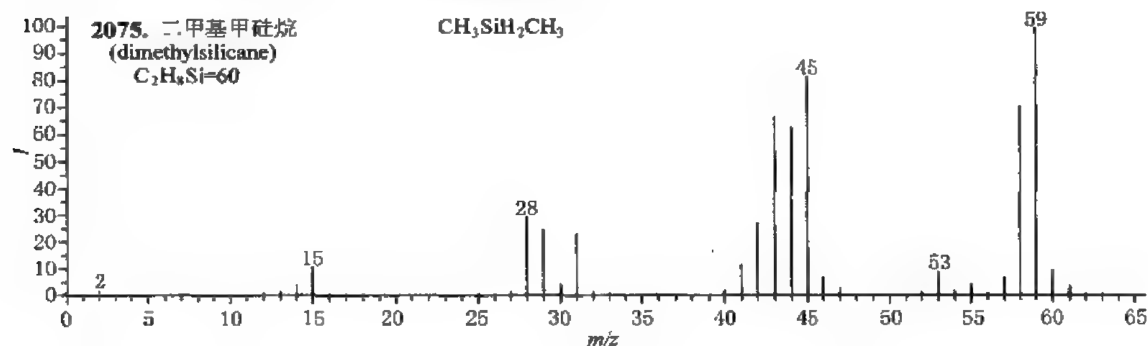
(1) 二甲基甲硅烷 (2075) 的 M H 和 M H—H 离子很强，另外四个主要碎片离子是 $M-CH_3$，$M-H-CH_3$，$M-2H-CH_3$ 和 $m/z$ 31 ($\overset{+}{Si}H_3$)，最后一个离子在含硅的化合物质谱中几乎普遍存在，但丰度不大。

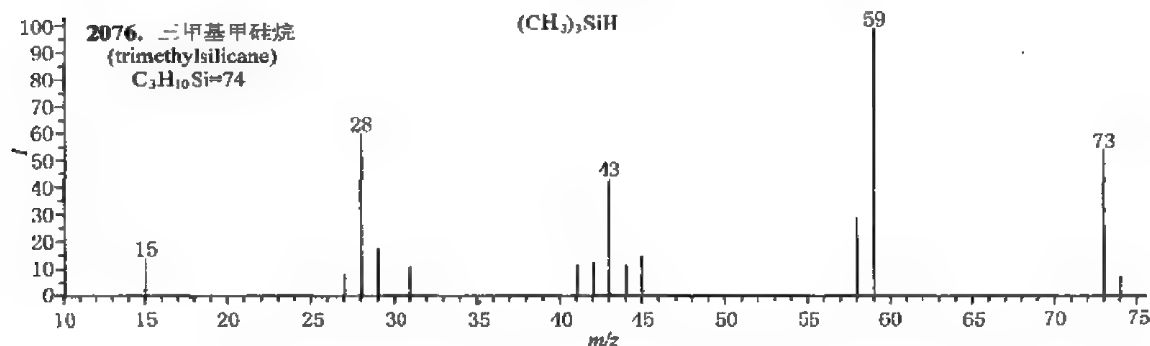
(2) 三甲基甲硅烷 (2076) 的 M—H 离子很强，其他裂解是 $M-CH_3$，$M-H-CH_3$ 和 $M-H-CH_3-CH_3$。

(3) 四甲基甲硅烷 (2077) 只有 $M-CH_3$ 离子很强。

(4) 乙基甲硅烷 (2078) 的 M—H 和 M—H—H 离子也很强，另一离子是 $M-H-C_2H_4$。

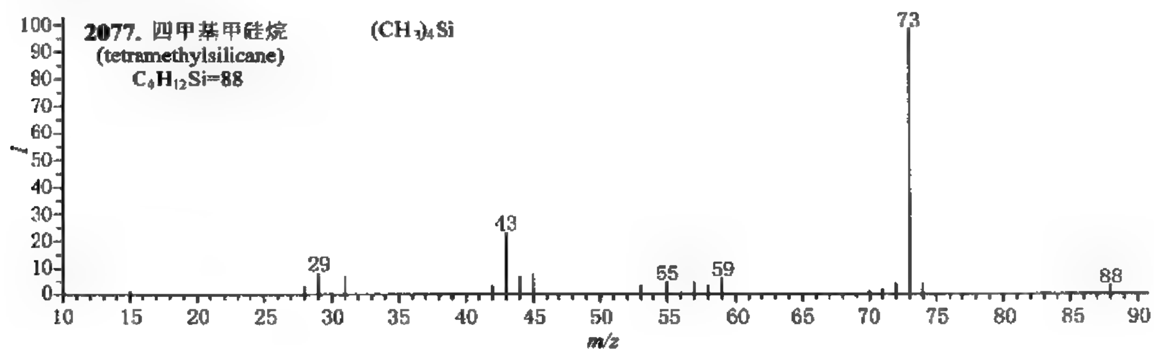
(5) 四乙基甲硅烷 (2079) 的裂解途径是 $M-C_2H_5-C_2H_4-C_2H_4$。

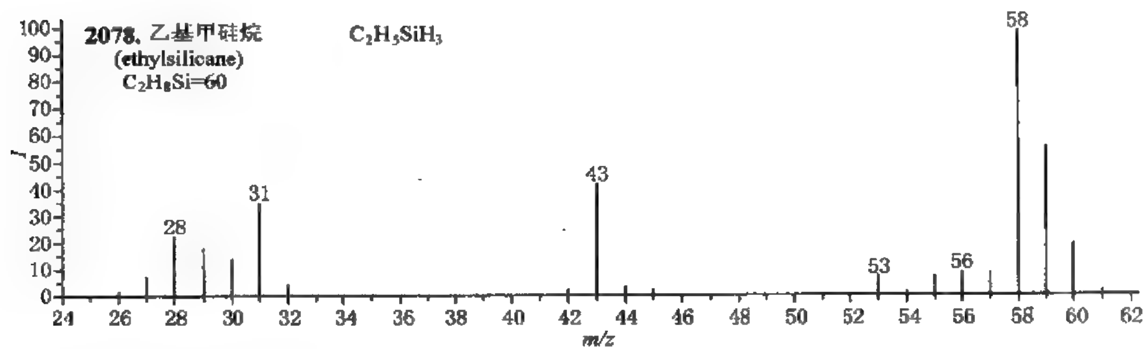


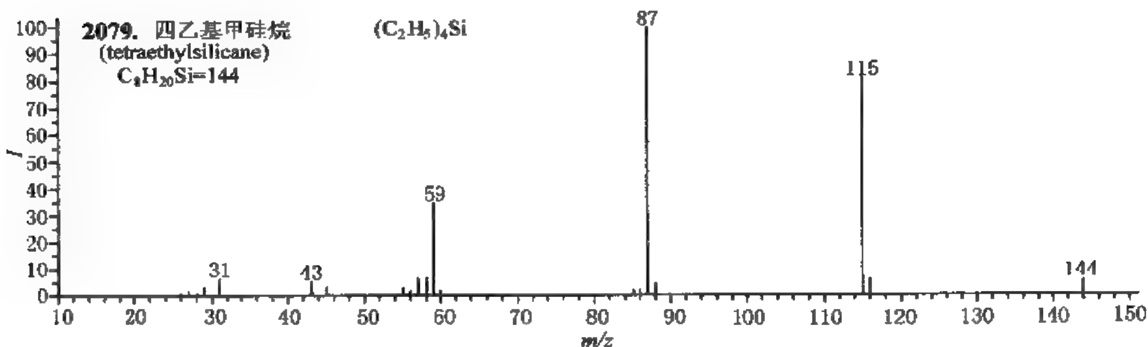



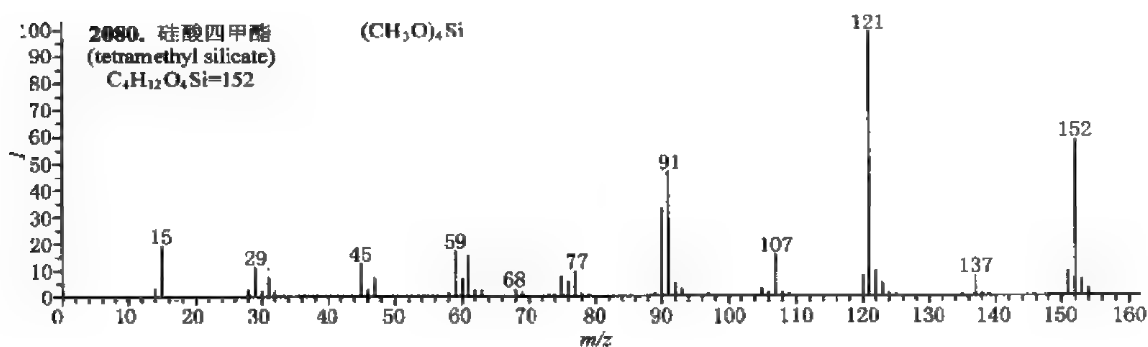
(6) 硅酸四甲酯（2080）有三条裂解途径，即 $M-CH_3-CH_2O$，$M-OCH_3-CH_2O$ 和 $M-OCH_3-OCH_3$。

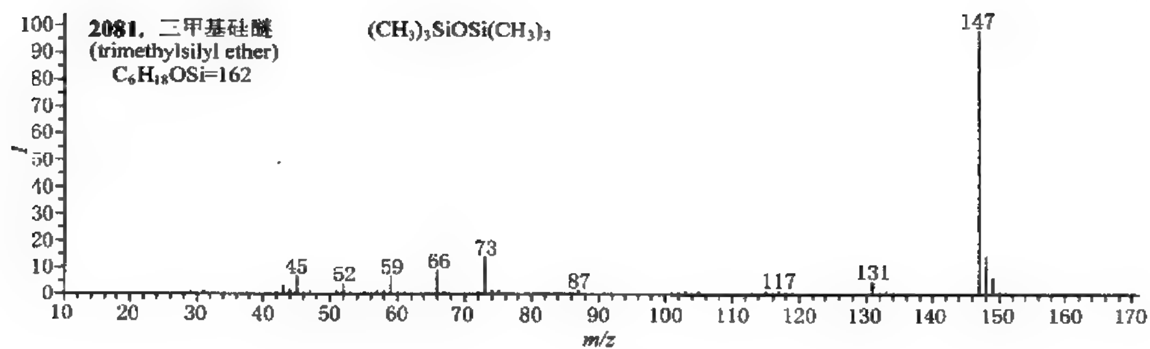
(7) 三甲基硅醚（2081）的主要离子是 $M-CH_3$（$m/z$ 147），离子 $m/z$ 73 $[\overset{+}{Si}(CH_3)_3]$不强，但为其特征离子。



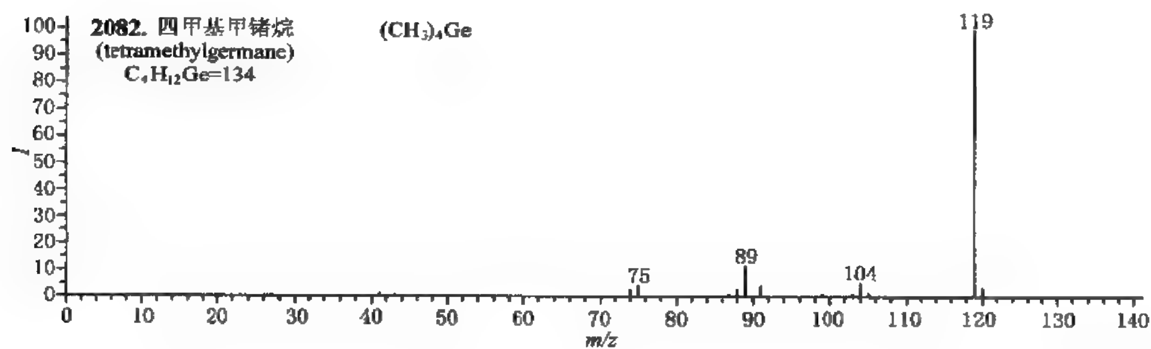



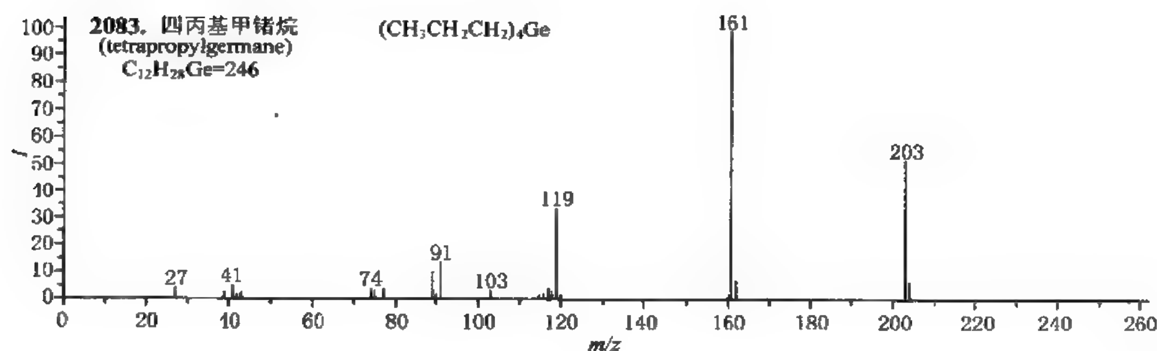



## 二、含锗的化合物

（1）四甲基甲锗烷（2082）主要有一个碎片离子，即 $M-CH_3$，$\overset{+}{G}eCH_3$ 离子不强。

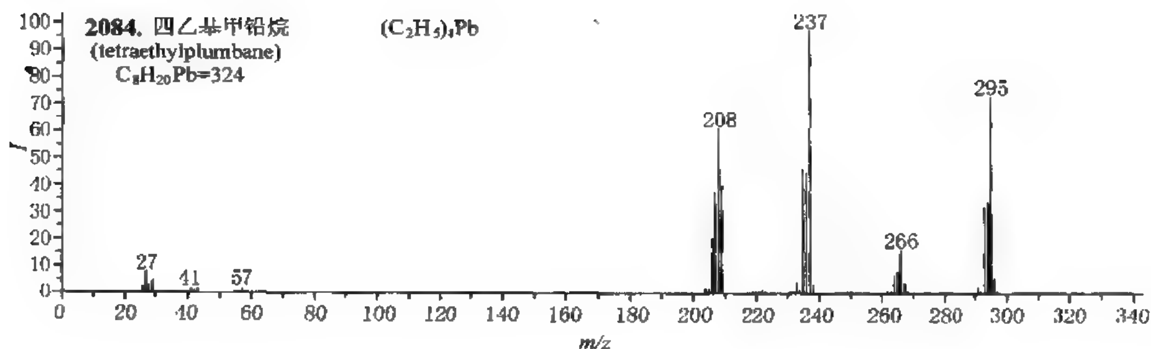
（2）四丙基甲锗烷（2083）的裂解途径只有一条，即 $M-C_3H_7-C_3H_6-C_3H_6$（氢重排）。




## 三、含铅的化合物

四乙基甲铅烷（2084）的裂解途径是 $M-C_2H_5-C_2H_5-C_2H_5-C_2H_5$。




## 第三节 含磷、砷、锑的化合物

### 一、含磷的化合物

(1) 三甲基膦（2085）有四个主要碎片离子，即 M－H，M－$CH_3$， $CH_3\overset{+}{P}{\equiv}CH$ ($m/z$ 59) 和 $H\overset{+}{P}{\equiv}CH$ ($m/z$ 45)。

(2) 三乙基膦（2086）的四个主要碎片离子是 M－$CH_3$，M－$C_2H_4$， $CH_3\overset{+}{P}{\equiv}CH$ 和 $H\overset{+}{P}{\equiv}CH$ 。

(3) 三乙基膦（2087）有两条裂解途径，即 M－$CH_3$－$C_2H_5$ 和 M－$C_2H_4$－$C_2H_4$。

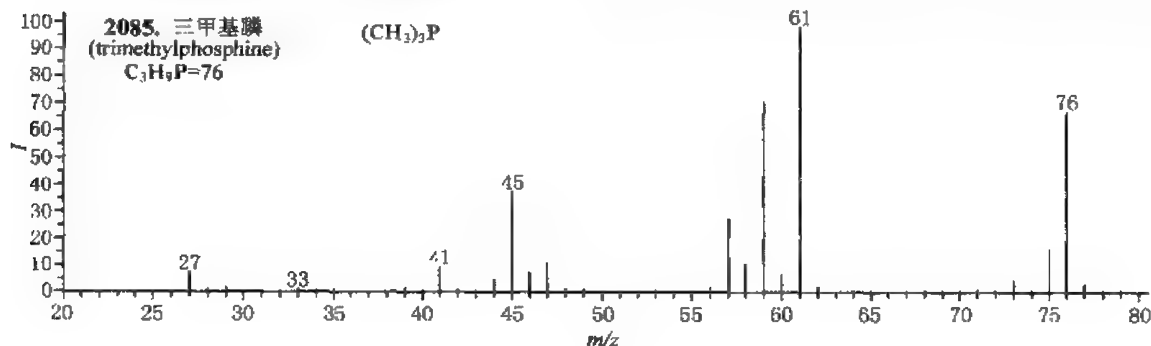
(4) 亚磷酸三甲酯（2088）的三条裂解途径，即 M－$CH_3$－$CH_2O$，M－$CH_2O$－$OCH_3$ 和 M－$OCH_3$－$CH_2O$，另有离子 $\overset{+}{P}O$。

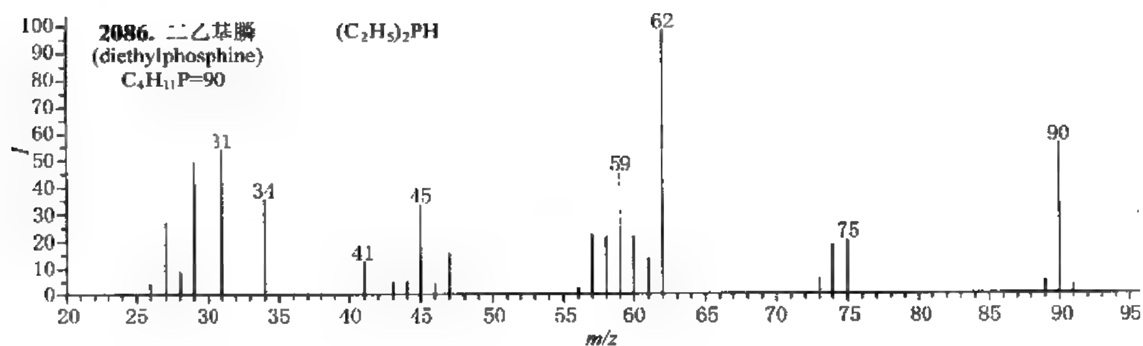
(5) 膦酸二甲酯（2089）的主要碎片离子是 M－$CH_2O$ 和 M－$OCH_3$，也有离子 $\overset{+}{P}O$。膦酸二乙酯（2090）的主要裂解途径是 M－$C_2H_3$－$C_2H_4$，另有离子 $m/z$ 45（$CH_3CH{=}\overset{+}{O}H$）和 31（$CH{=}\overset{+}{O}H$）。

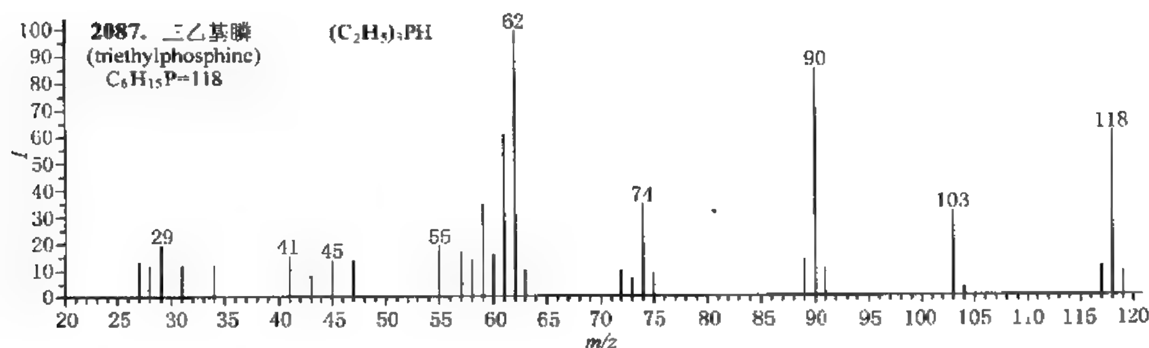
(6) 磷酸三甲酯（2091）有三条裂解途径，即 M－$CH_2O$－$CH_3$，M－$CH_2O$－$CH_2O$－$CH_3$ 和 M－$OCH_3$－$CH_2O$，另有离子 $\overset{+}{P}O$。

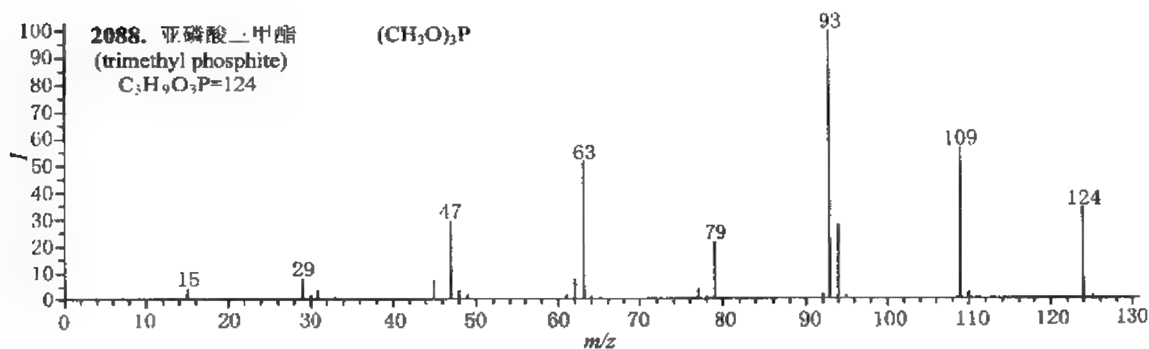
(7) 磷杂环戊烷（2092）的主要离子是失去 $C_2H_4$。

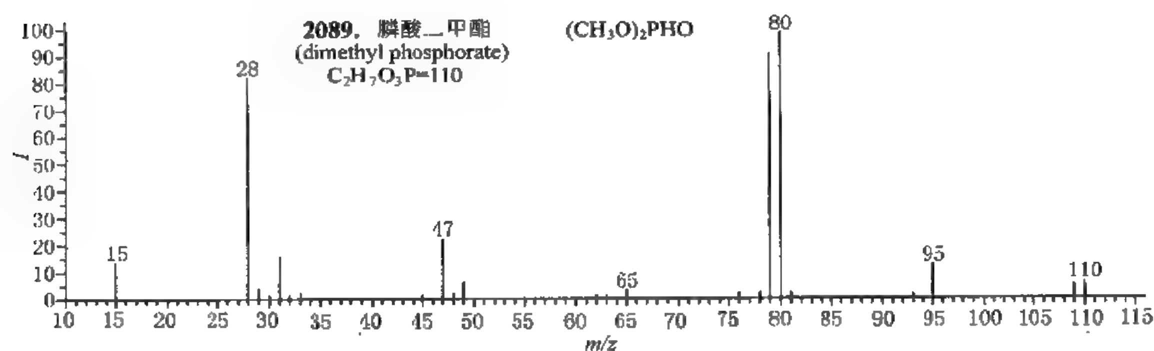
(8) 二苯基膦（2093）的主要离子有三个，即 M－$C_6H_5$，M－$C_6H_5$－H 和 M－$C_6H_5$－2H。

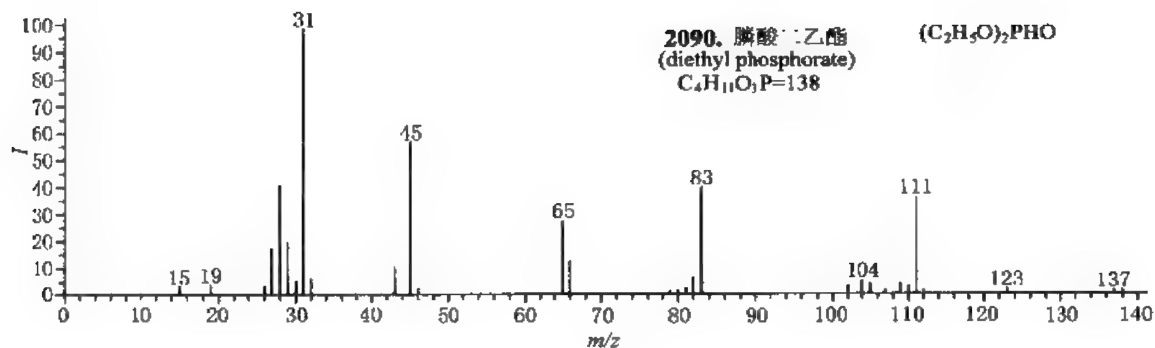



2086. 二乙基膦 $(C_2H_5)_2PH$
(diethylphosphine)
$C_4H_{11}P$=90
I
m/z
62
31
34
41
45
59
75
90

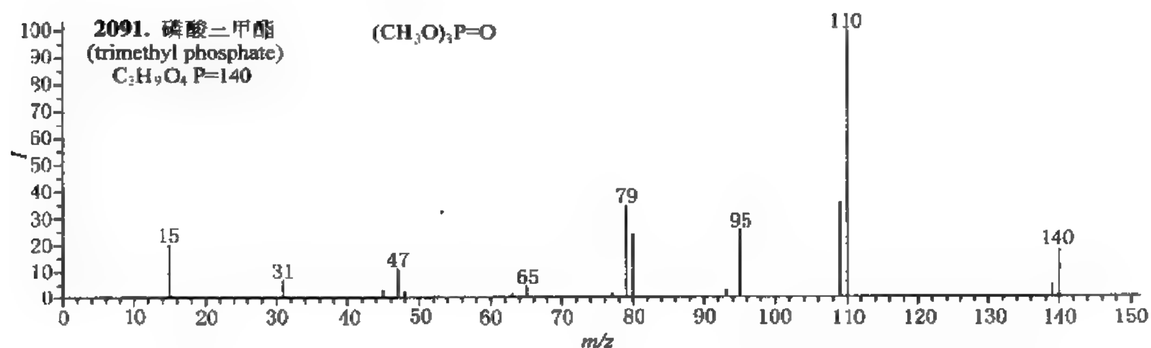

2087. 三乙基膦 $(C_2H_5)_3PH$
(triethylphosphine)
$C_6H_{15}P$=118
I
m/z
29
41
45
55
62
74
90
103
118


2088. 亚磷酸三甲酯 $(CH_3O)_3P$
(trimethyl phosphite)
$C_3H_9O_3P$=124
I
m/z
15
29
47
63
79
93
109
124

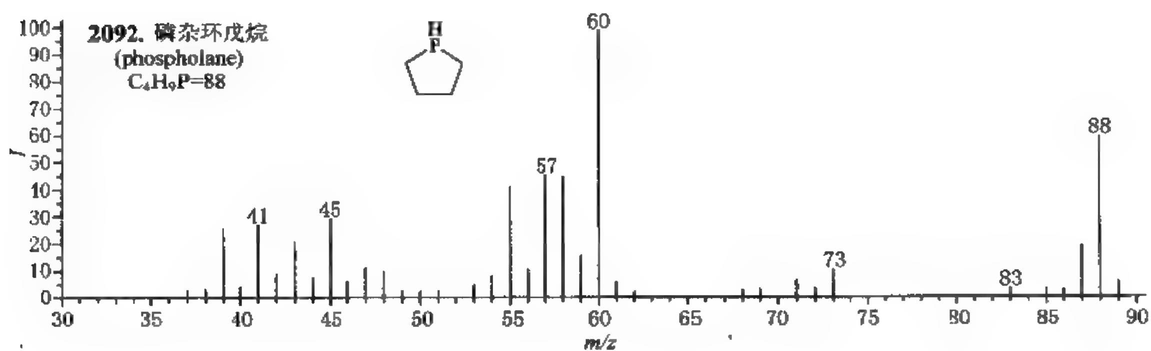

2089. 膦酸二甲酯 $(CH_3O)_2PHO$
(dimethyl phosphorate)
$C_2H_7O_3P$=110
I
m/z
15
28
47
65
80
95
110



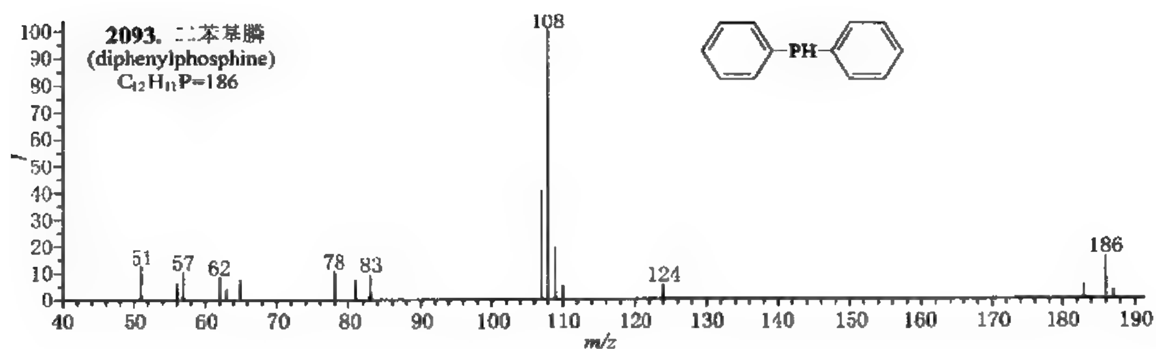
2090. 膦酸二乙酯
(diethyl phosphorate)
$C_4H_{11}O_3P$=138
$(C_2H_5O)_2PHO$
I
m/z
31
45
65
83
111
15 19
104
123
137

2091. 磷酸三甲酯
(trimethyl phosphate)
$C_3H_9O_4P$=140
$(CH_3O)_3P$=O
I
m/z
110
79
95
140
15
31
47
65

2092. 磷杂环戊烷
(phospholane)
$C_4H_9P$=88
H
P
I
m/z
60
88
57
41
45
73
83

2093. 二苯基膦
(diphenylphosphine)
$C_{12}H_{11}P$=186
PH
I
m/z
108
186
51
57
62
78
83
124

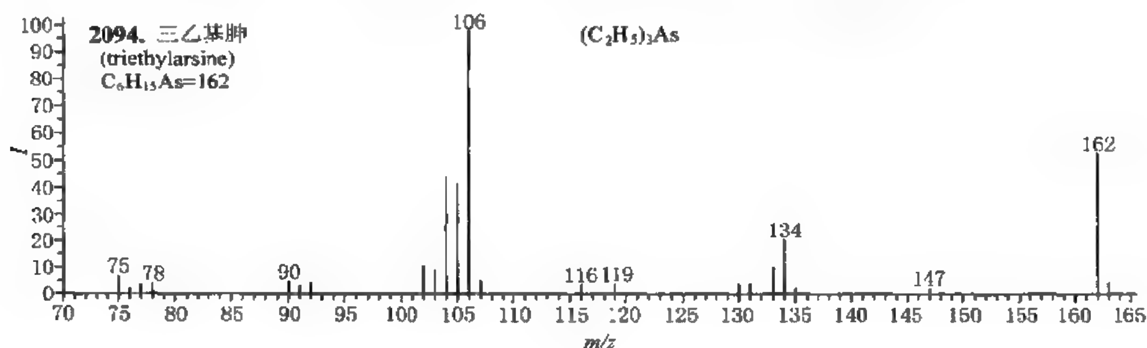
## 二、含胂的化合物

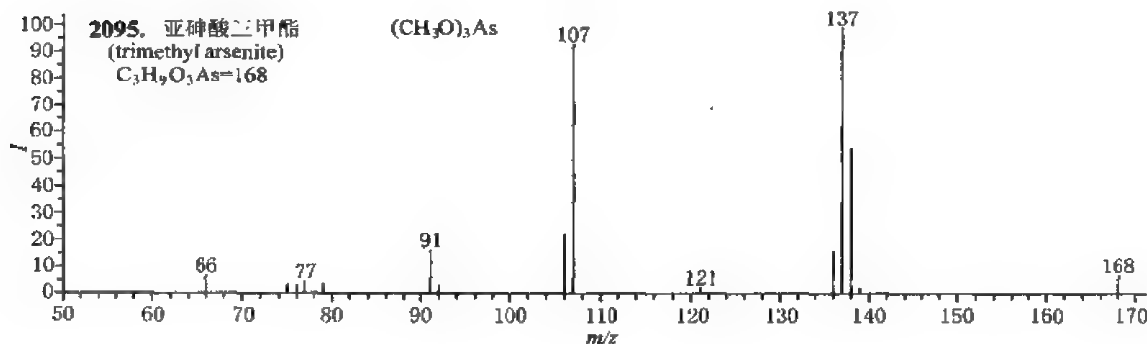
(1) 三乙基砷(2094)的裂解途径有三条，即 $M-C_2H_4-C_2H_4$，$M-C_2H_5-C_2H_4$ 和 $M-C_2H_5-C_2H_5$。

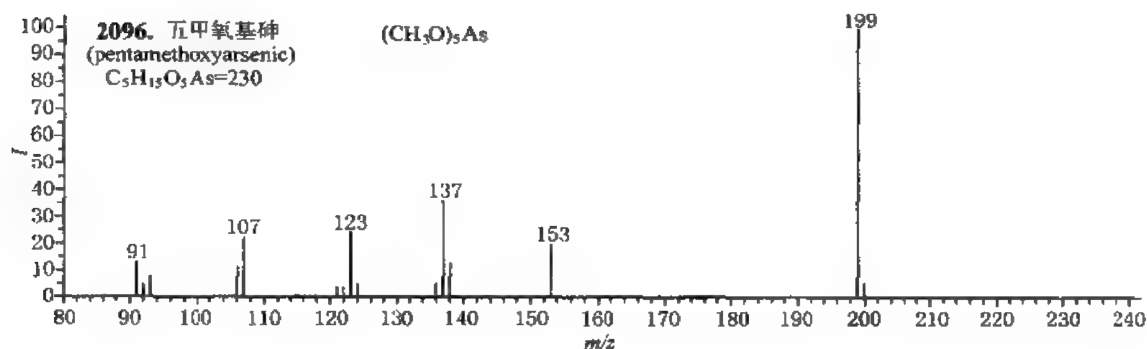
(2) 亚砷酸三甲酯(2095)的裂解途径也有三条，即 $M-CH_2O-OCH_3$，$M-OCH_3-CH_2O$ 和 $M-OCH_3-OCH_3$。

(3) 五甲氧基砷(2096)的主要离子是 $M-OCH_3$，其他较弱离子 $m/z$ 153、137、123、107 和 $m/z$ 91 的结构可能分别为 $(CH_3O)_2As{=}\overset{+}{O}$，$CH_3OAs{=}\overset{+}{O}CH_3$，$CH_3OAs{=}\overset{+}{O}H$，$CH_3\dot{O}{=}AsH$ 和 $\overset{+}{A}sO$。

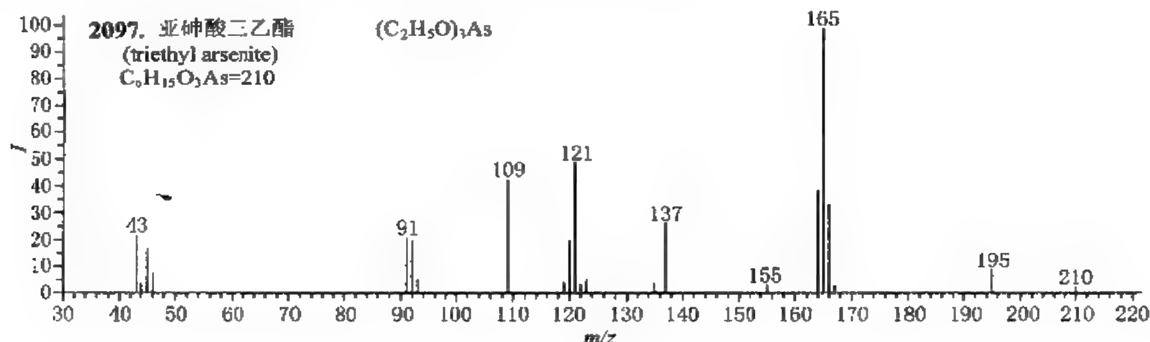
(4) 亚砷酸三乙酯(2097)的两个主要离子来自 $M-OC_2H_5-OC_2H_4$ 的裂解途径，较弱的两个离子 $m/z$ 137 和 $m/z$ 109 是来自 $M-OC_2H_5-C_2H_4-C_2H_4$ 的裂解途径。

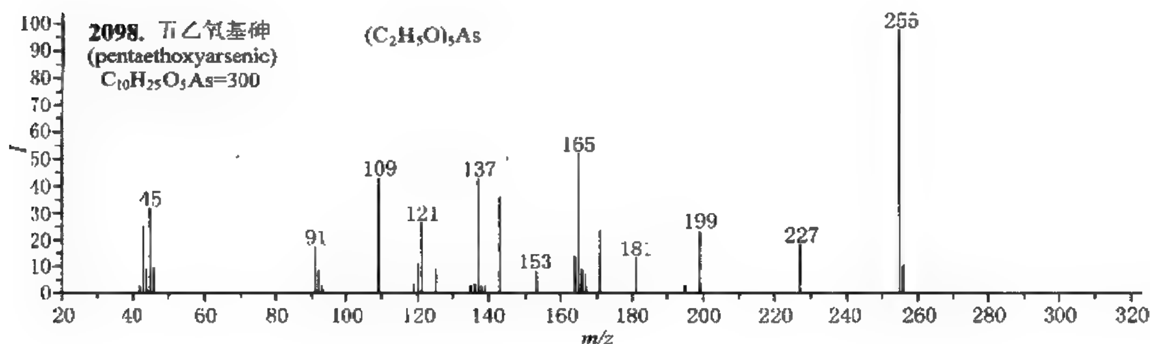


（5）五乙氧基砷（2098）的裂解途径有 $M-OC_2H_5-C_2H_4-C_2H_4-C_2H_4-C_2H_4$，$M-OC_2H_5-OC_2H_5-C_2H_5-C_2H_4-C_2H_4$ 和 $O{=}\overset{+}{A}s(OC_2H_5)_2$ （$m/z$ 181）$-C_2H_4-C_2H_4$。离子 $m/z$ 181应来自 $M-2OC_2H_5-C_2H_5$，另外也有离子 $\dot{A}sO$。

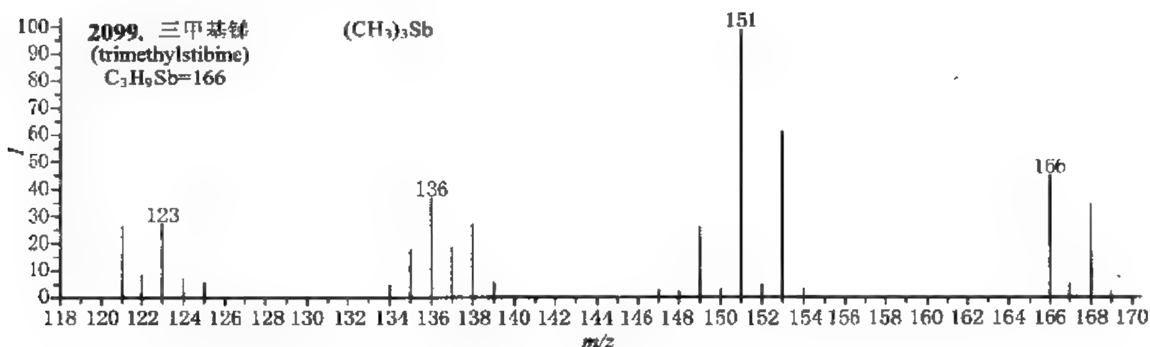


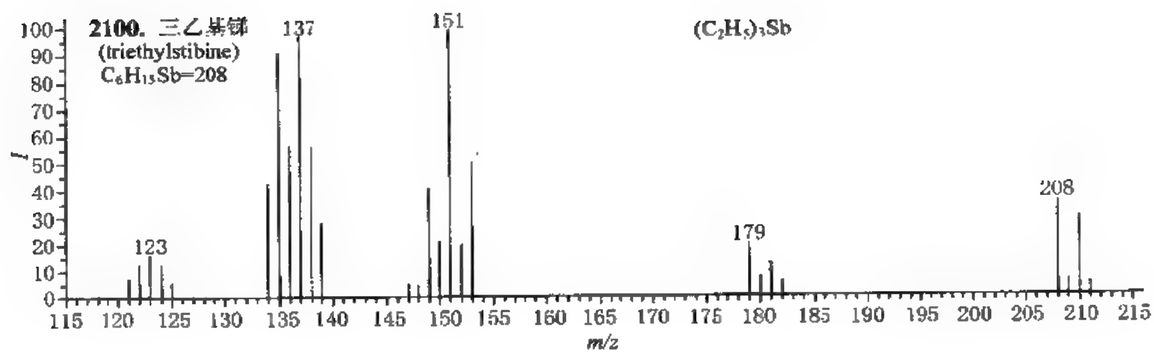




## 三、含锑的化合物

（1）三甲基锑（2099）的裂解途径是 $M-CH_3-CH_3-CH_3$。

（2）三乙基锑（2100）的裂解途径是 $M-C_2H_5-C_2H_4-C_2H_4$，另有离子 $m/z$ 134和 $m/z$ 135，结构分别为 $\bar{S}b{\equiv}CH$ 和 $H\dot{S}b{\equiv}CH$ 。






## 主要参考文献


1 美国 NBS 质谱数据库

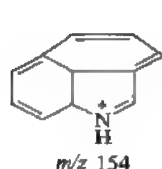
2 丛浦珠. 质谱学在天然有机化学中的应用. 北京：科学出版社，1987

# 第三篇　天然有机化合物的质谱

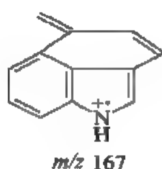
## 第十六章　生 物 碱 类

### 第一节　吲哚生物碱类

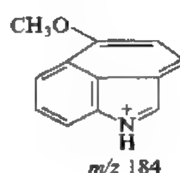
这里收载的吲哚生物碱主要是三个麦角碱类生物碱，三个化合（2101～2103）都有明显的离子 $m/z$ 154，167 和 184，三个离子都含吲哚环，可能的结构如下：



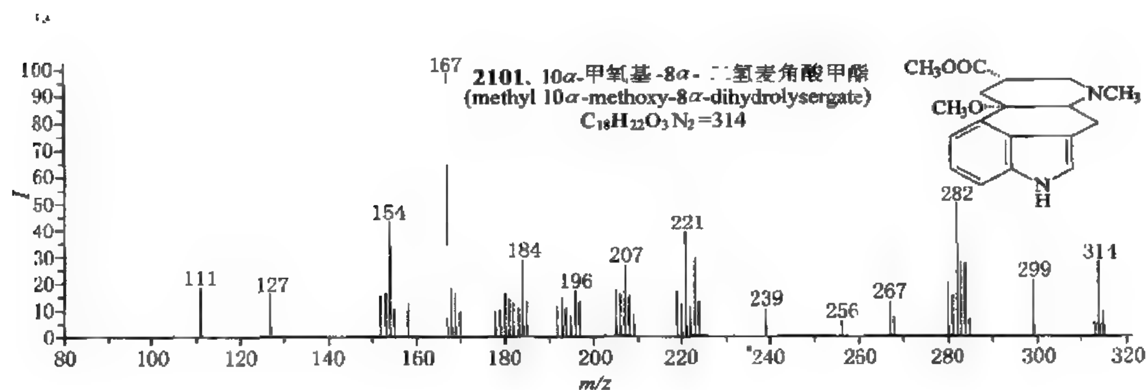
$m/z$ 154

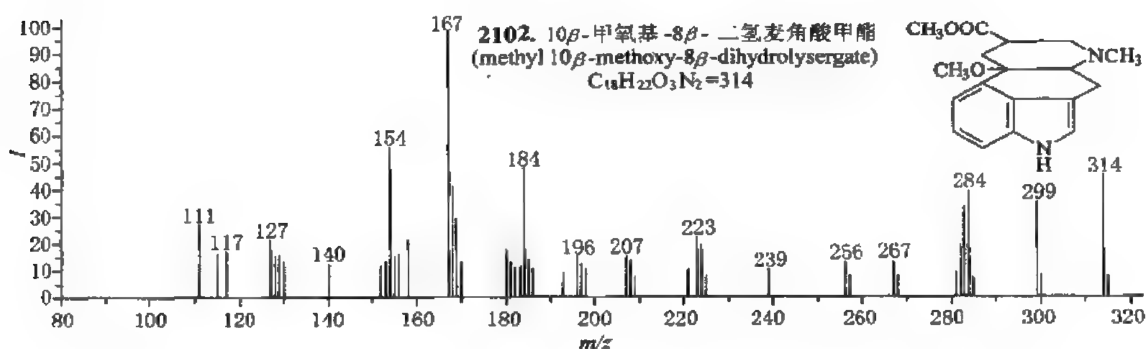


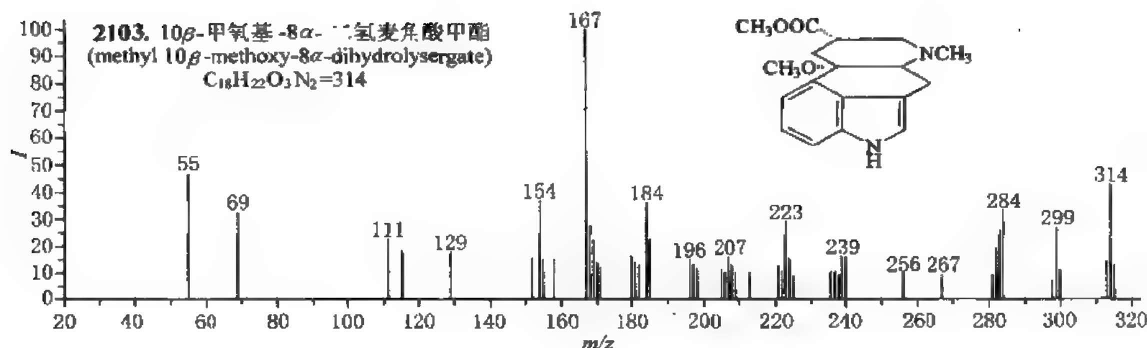
$m/z$ 167




$m/z$ 184



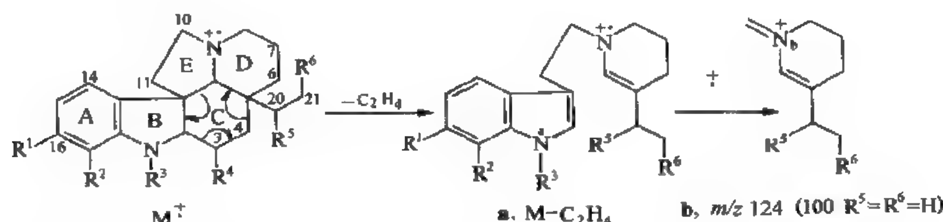






## 第二节　二氢吲哚生物碱类

### 一、白坚米定类

这类生物碱（2104～2135）的主要裂解是失去 $C_3$ 和 $C_4$ 得 $M-C_2H_4$ 的离子 **a**，然后 $C_{10}$、$C_{11}$键进行 α-裂解生成含 D 环的离子 *m/z* 124（**b**，基峰）：



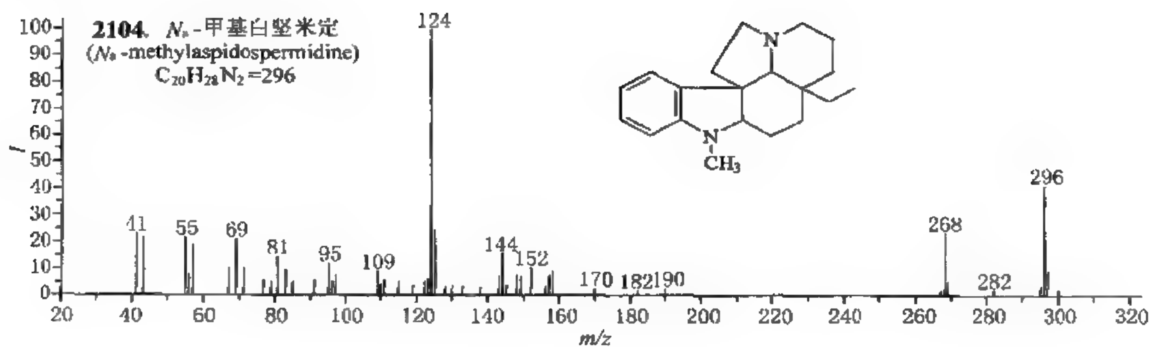

$C_3$ 有取代的化合物（2116，2117），不影响上述裂解方式，当 $R^4=OH$ 时，第一步裂解是 $M-44$（**a**），当 $R^4=COOCH_3$ 时，第一步裂解是 $M-86$（**a**）。

$C_{21}$有羟基取代（$R^6=OH$，2118～2121）时，也不影响上述裂解方式，第二步裂解所得的离子 **b** 是 *m/z* 140。$C_{21}$是甲酸甲酯（2122～2128，2130）时，除上述裂解方式外，又增加了 $M-74$ 的离子 **c**，这是由于甲酸甲酯中的羰基引起的侧链麦氏重排裂解失去了 $CH_2{=}C(OH)OCH_3$ 产生的。来自 D 环的离子 **b** 则移到了 *m/z* 168，$C_{20}$再增加一个羟基时（$R^5=OH$），离子 **b** 移到了 *m/z* 184，而离子 **c** 变成了 $M-90$。$C_{20}$-羟基还能引起 α-裂解产生离子 **d**（$M-89$），它比产生离子 **c** 时少失一个氢原子。

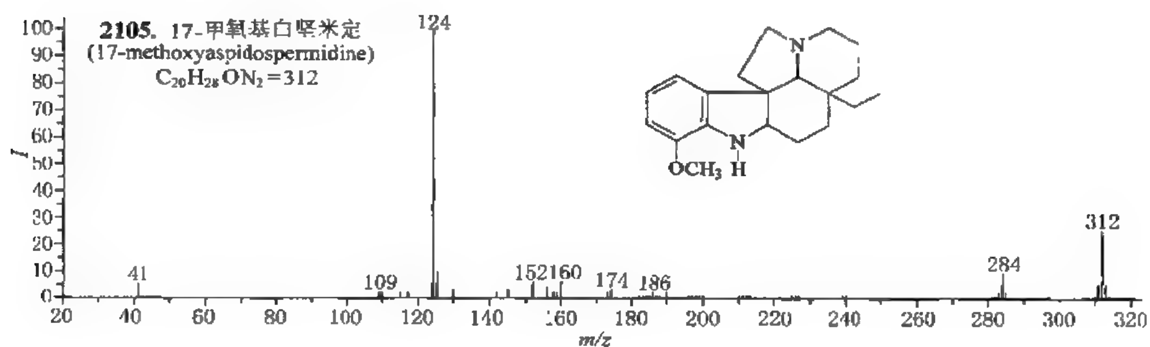
$C_6$、$C_7$ 有双键的 2，3-二氢他波索宁（2130）的基峰是离子 *m/z* 135，它可能比离子 **b** 再多一碳原子，而离子 **b**（*m/z* 122）降为中等强度，离子 **a** 则为 *m/z* 252。

$C_{10}$ 为羰基的化合物（2129），由于 $N_b$ 的碱性降低不易失去电子，产生离子 **b** 的裂解消失，主要离子是失去 $N_a$ 的乙酰基并转移 1 个氢原子，产物是 $M-42$（*m/z* 370）。

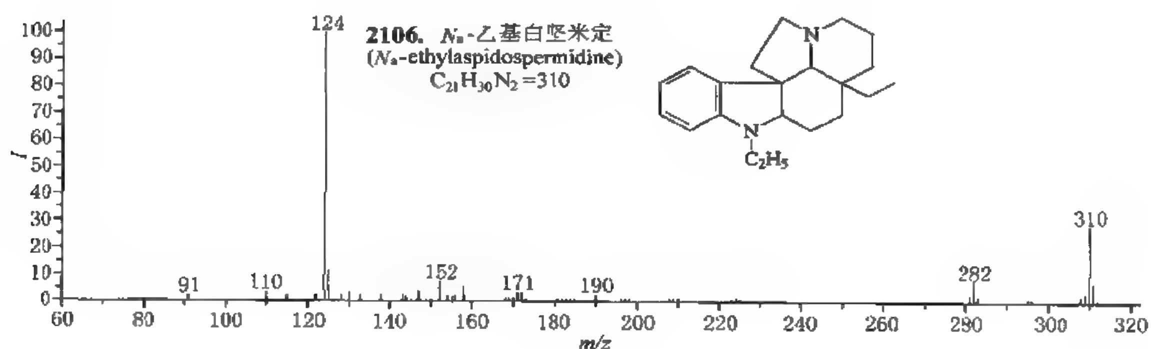
$C_2$、$C_3$ 有双键的化合物（2131～2135），可因 C 环的 RDA 裂解，也产生强的离子 **b**，这些离子是 *m/z* 124（$R^5=R^6=H$），140（$R^5=OH$，$R^6=H$）和 138（$R^5=O$）。16-甲氧基米诺文辛（2135）的离子 *m/z* 244 是离子 **b**（*m/z* 138）的互补离子，另有因乙酰基存在（$R^5=O$）而引起的离子 *m/z* 43 较强。



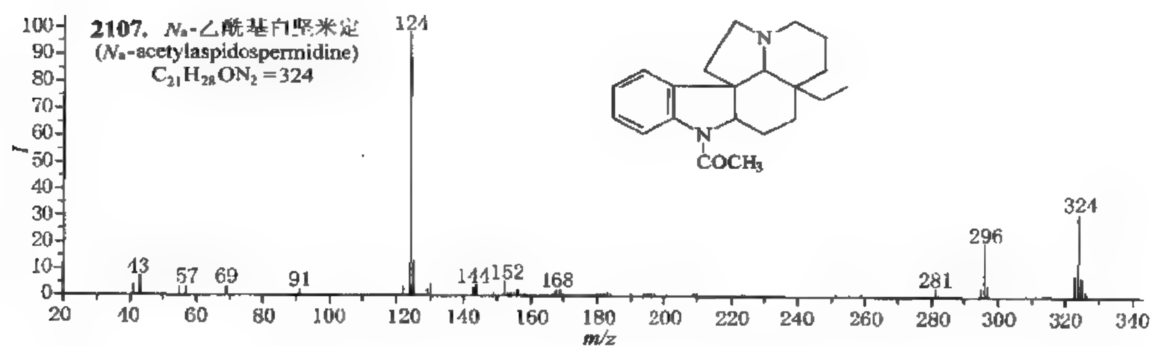
2104. $N_a$-甲基白坚米定
($N_a$-methylaspidospermidine)
$C_{20}H_{28}N_2$=296
124
296
268
282
41
55
69
81
95
109
144
152
170
182
190
N
N
CH₃
I
m/z

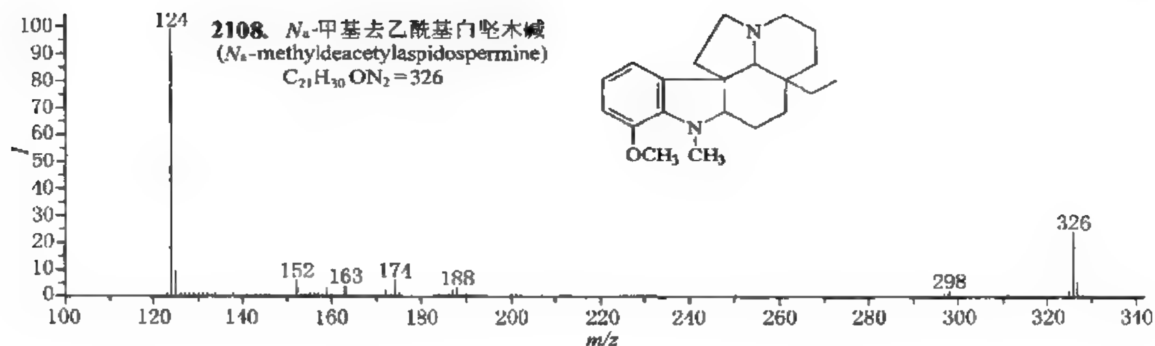
2105. 17-甲氧基白坚米定
(17-methoxyaspidospermidine)
$C_{20}H_{28}ON_2$=312
124
312
284
41
109
152
160
174
186
N
N
OCH₃
H
I
m/z

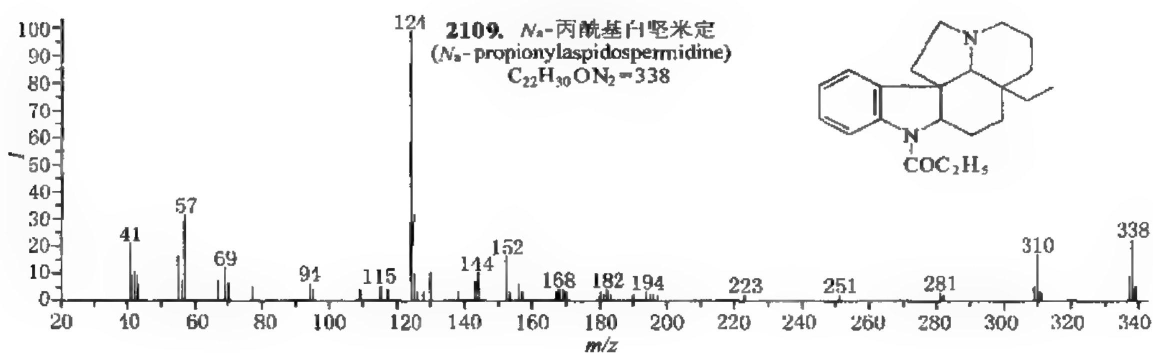
2106. $N_a$-乙基白坚米定
($N_a$-ethylaspidospermidine)
$C_{21}H_{30}N_2$=310
124
310
282
91
110
152
171
190
N
N
C₂H₅
I
m/z

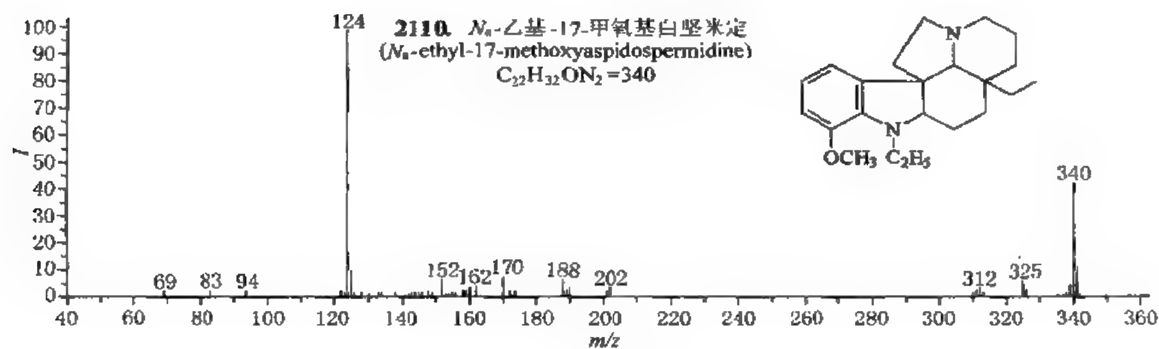
2107. $N_a$-乙酰基白坚米定
($N_a$-acetylaspidospermidine)
$C_{21}H_{28}ON_2$=324
124
324
296
281
43
57
69
91
144
152
168
N
N
COCH₃
I
m/z



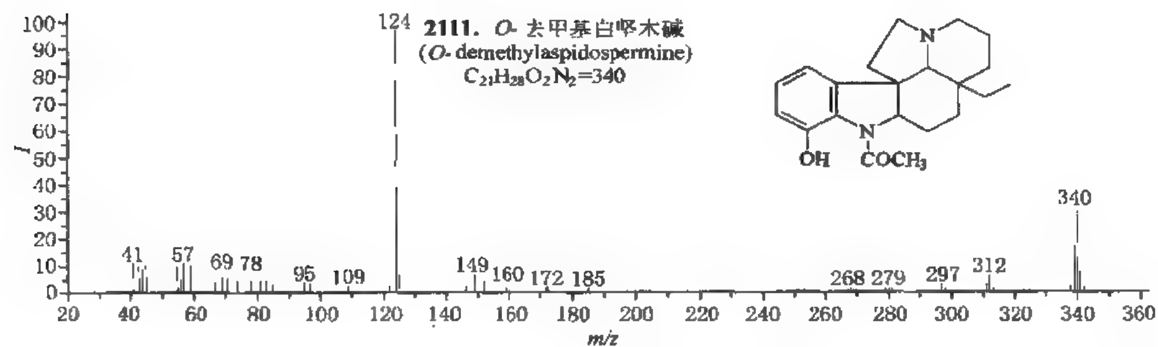
2108. $N_a$-甲基去乙酰基白坚木碱
($N_a$-methyldeacetylaspidospermine)
$C_{21}H_{30}ON_2$=326
N
N
OCH₃ CH₃
124
152
163
174
188
298
326
I
m/z

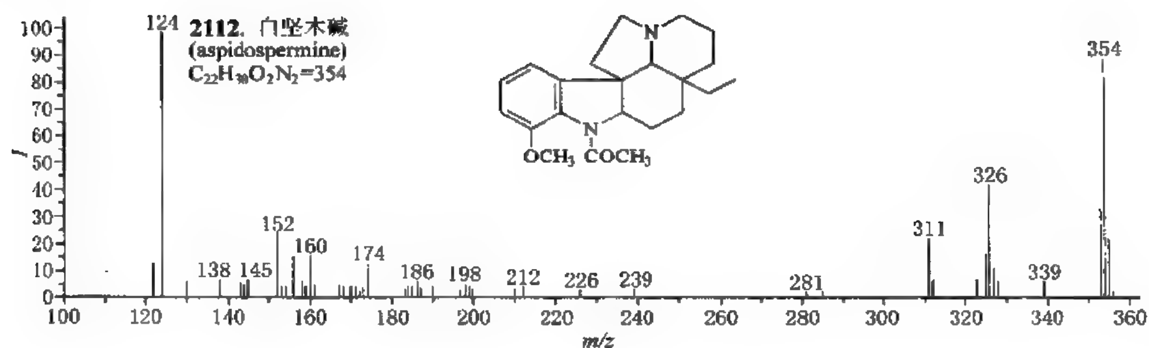
2109. $N_a$-丙酰基白坚米定
($N_a$-propionylaspidospermidine)
$C_{22}H_{30}ON_2$=338
N
N
COC₂H₅
124
41
57
69
94
115
144
152
168
182
194
223
251
281
310
338
I
m/z

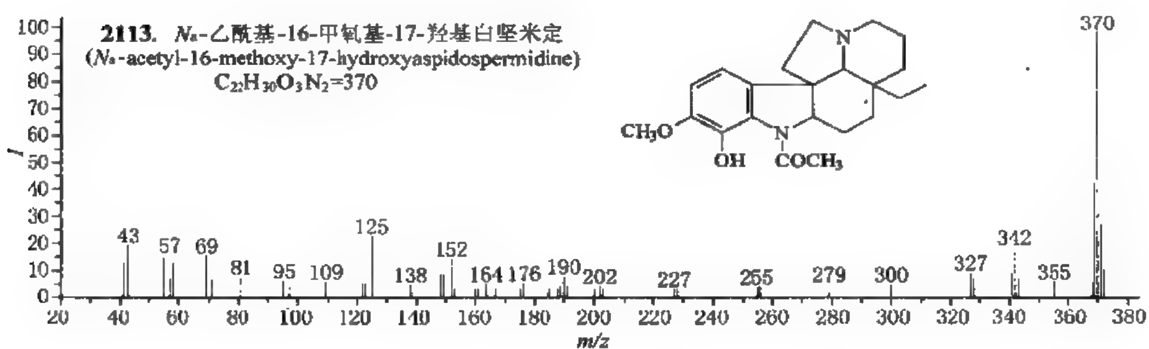



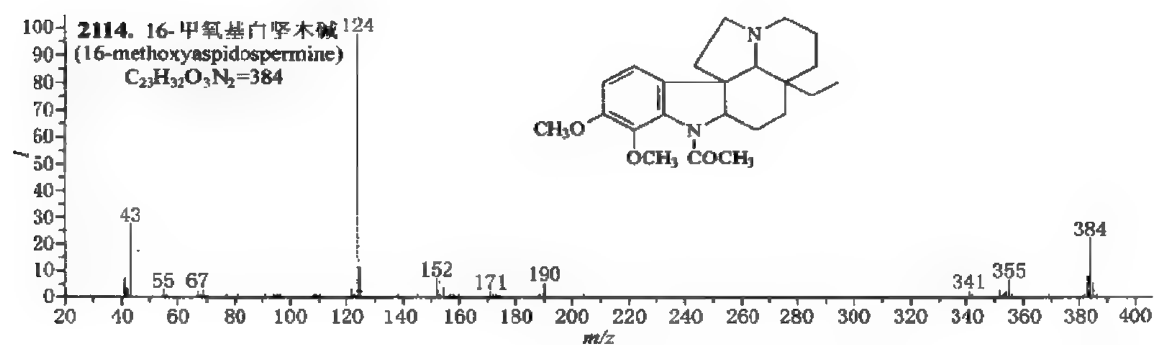
2110. $N_a$-乙基-17-甲氧基白坚米定
($N_a$-ethyl-17-methoxyaspidospermidine)
$C_{22}H_{32}ON_2$=340
N
N
OCH₃ C₂H₅
124
69
83
94
152
162
170
188
202
312
325
340
I
m/z

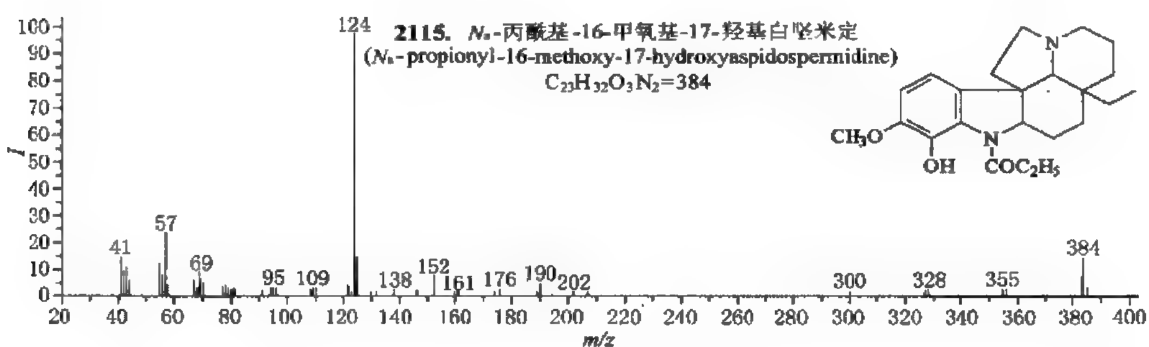



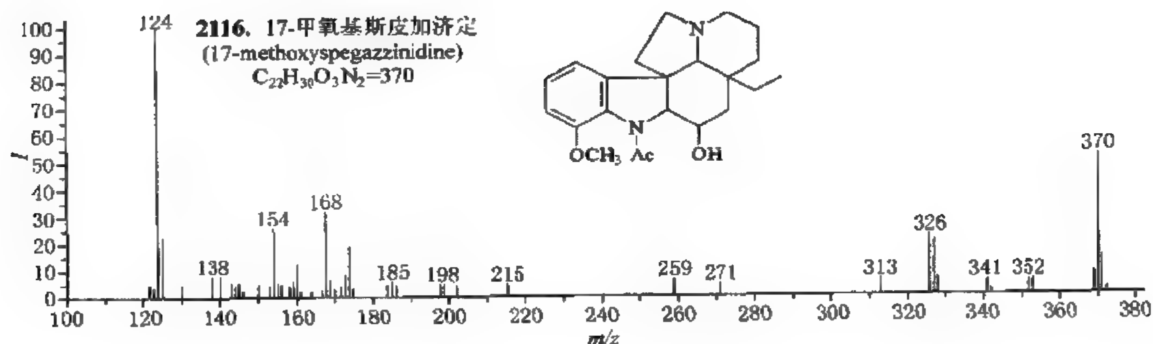
2111. O-去甲基白坚木碱
(O-demethylaspidospermine)
$C_{21}H_{28}O_2N_2$=340
N
N
OH
COCH₃
124
41
57
69
78
95
109
149
160
172
185
268
279
297
312
340
I
m/z

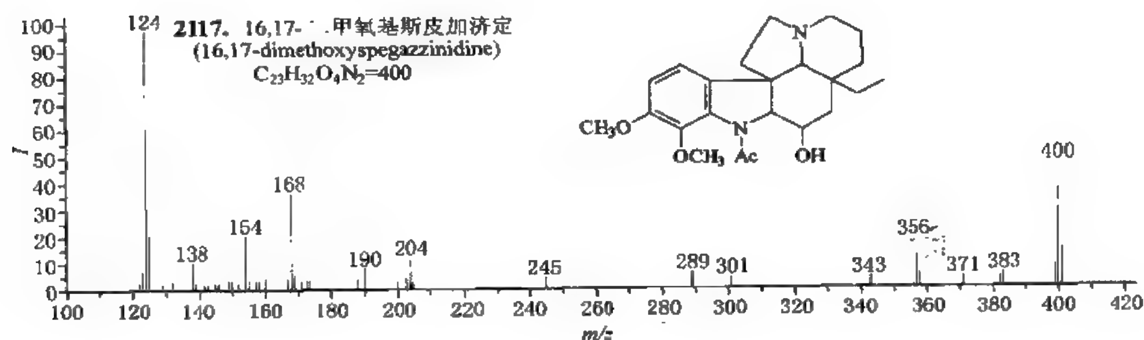

2112. 白坚木碱
(aspidospermine)
$C_{22}H_{30}O_2N_2$=354
N
OCH3 COCH3
124
354
326
311
152
160
174
138
145
186
198
212
226
239
281
339
I
m/z

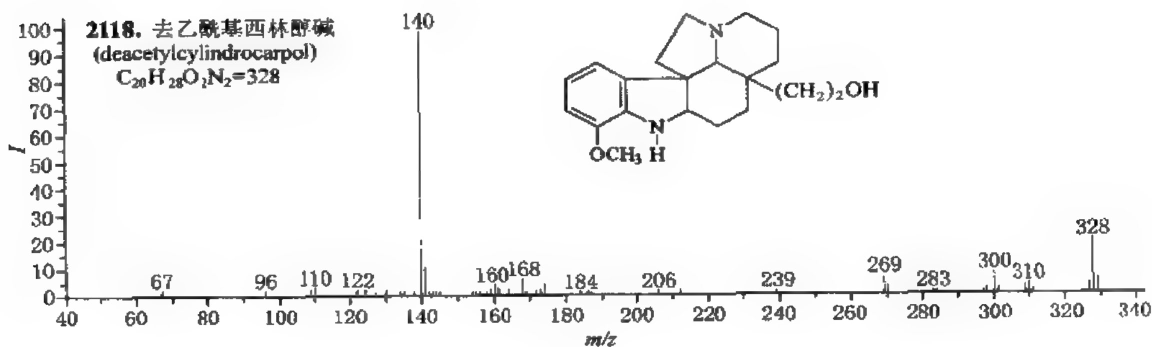

2113. Na-乙酰基-16-甲氧基-17-羟基白坚米定
(Na-acetyl-16-methoxy-17-hydroxyaspidospermidine)
$C_{22}H_{30}O_3N_2$=370
N
CH3O
OH COCH3
370
342
327
355
125
152
43
57
69
81
95
109
138
164
176
190
202
227
255
279
300
I
m/z

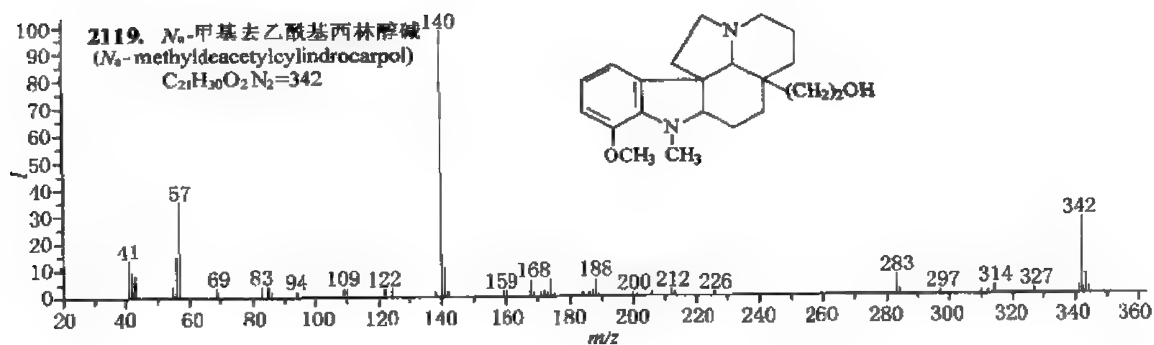

2114. 16-甲氧基白坚木碱
(16-methoxyaspidospermine)
$C_{23}H_{32}O_3N_2$=384
N
CH3O
OCH3 COCH3
124
43
55
67
152
171
190
341
355
384
I
m/z

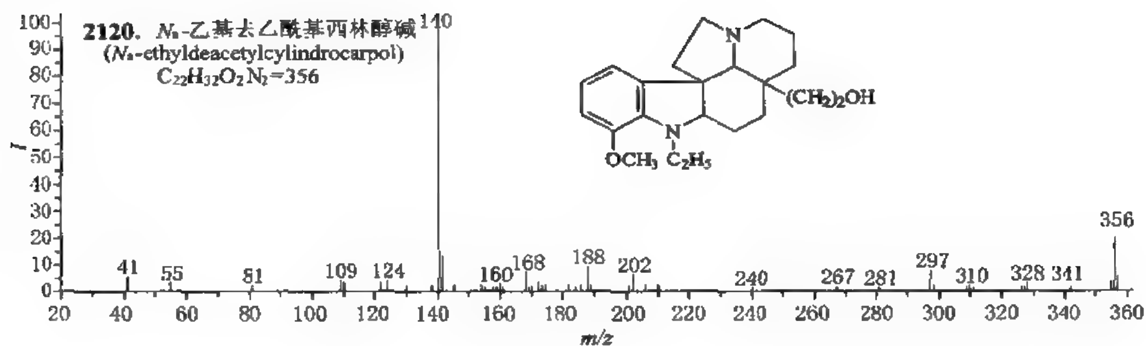

2115. Na-丙酰基-16-甲氧基-17-羟基白坚米定
(Na-propionyl-16-methoxy-17-hydroxyaspidospermidine)
$C_{23}H_{32}O_3N_2$=384
N
CH3O
OH COC2H5
124
41
57
69
95
109
138
152
161
176
190
202
300
328
355
384
I
m/z

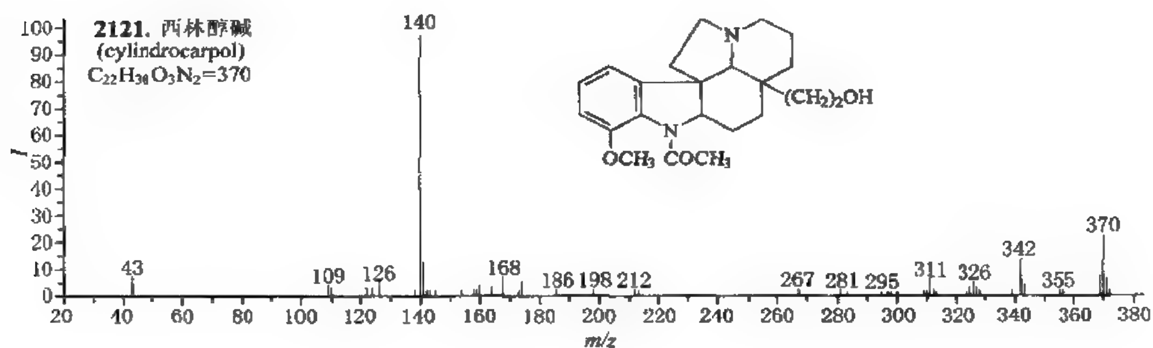

2116. 17-甲氧基斯皮加济定
(17-methoxyspegazzinidine)
$C_{22}H_{30}O_3N_2$=370
N
OCH₃ Ac
OH
I
m/z

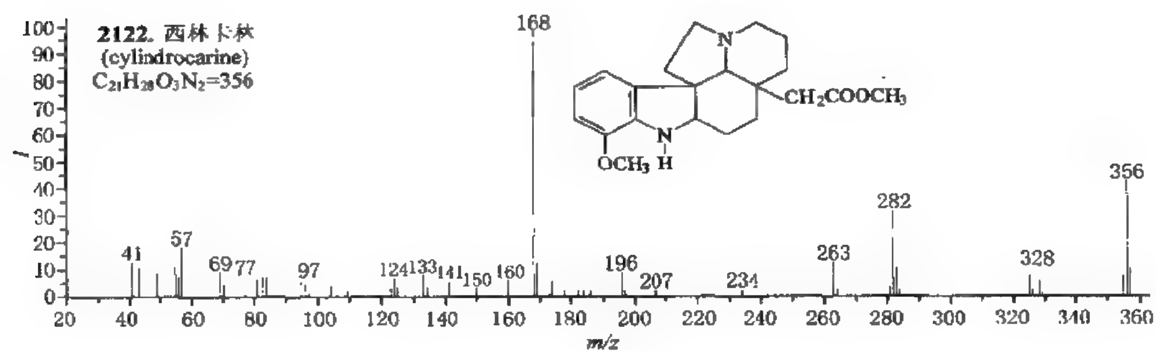

2117. 16,17-甲氧基斯皮加济定
(16,17-dimethoxyspegazzinidine)
$C_{23}H_{32}O_4N_2$=400
N
CH₃O
OCH₃ Ac
OH
I
m/z

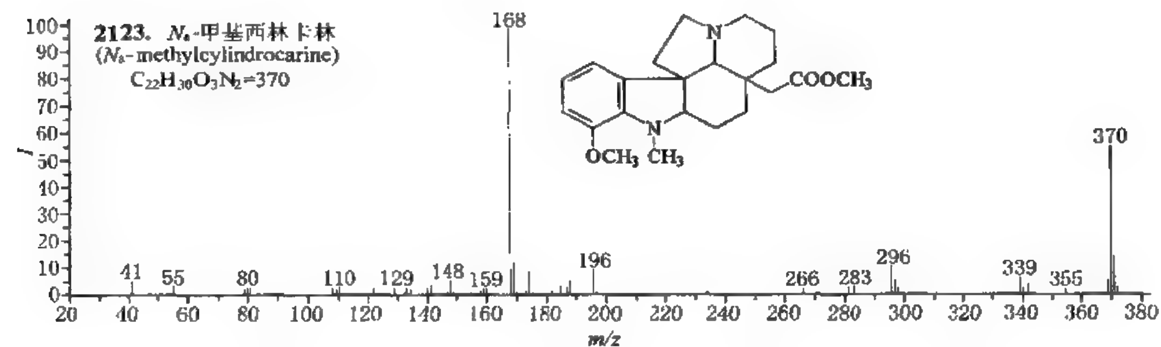

2118. 去乙酰基西林醇碱
(deacetylcylindrocarpol)
$C_{20}H_{28}O_2N_2$=328
N
(CH₂)₂OH
OCH₃ H
I
m/z

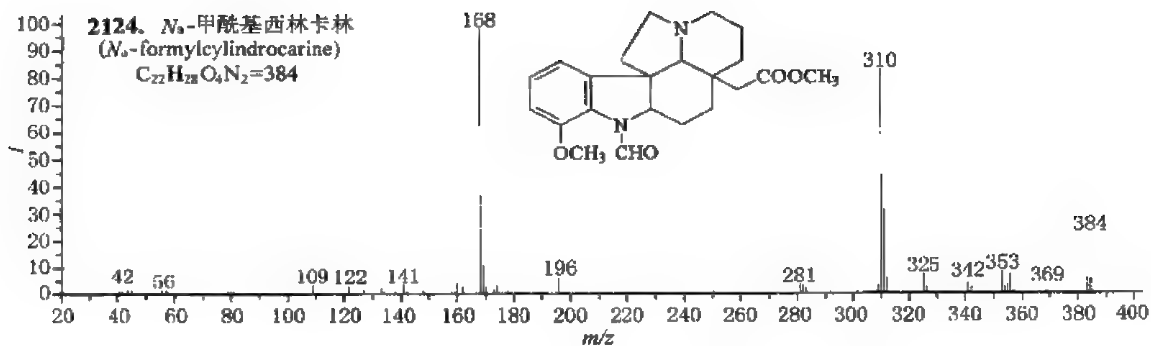

2119. $N_a$-甲基去乙酰基西林醇碱
($N_a$-methyldeacetylcylindrocarpol)
$C_{21}H_{30}O_2N_2$=342
N
(CH₂)₂OH
OCH₃ CH₃
I
m/z

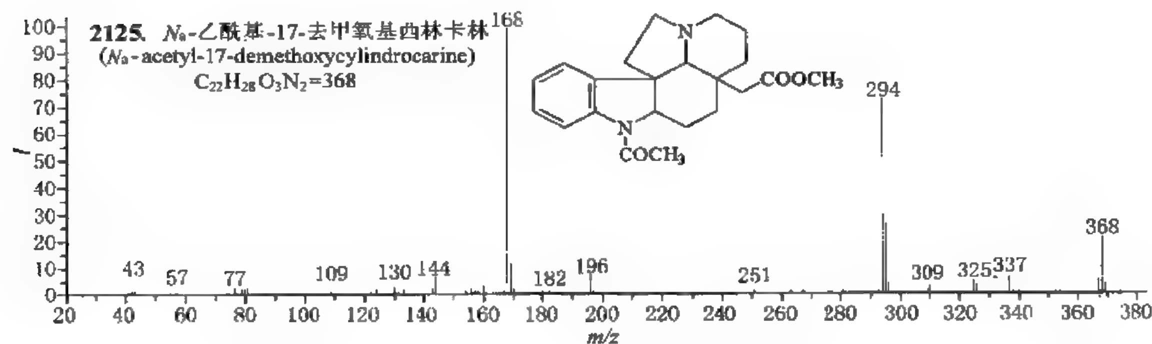

2120. $N_b$-乙基去乙酰基西林醇碱
($N_b$-ethyldeacetylcylindrocarpol)
$C_{22}H_{32}O_2N_2$=356
N
$(CH_2)_2OH$
N
$OCH_3$ $C_2H_5$
140
41 55 81 109 124 160 168 188 202 240 267 281 297 310 328 341 356
I
m/z

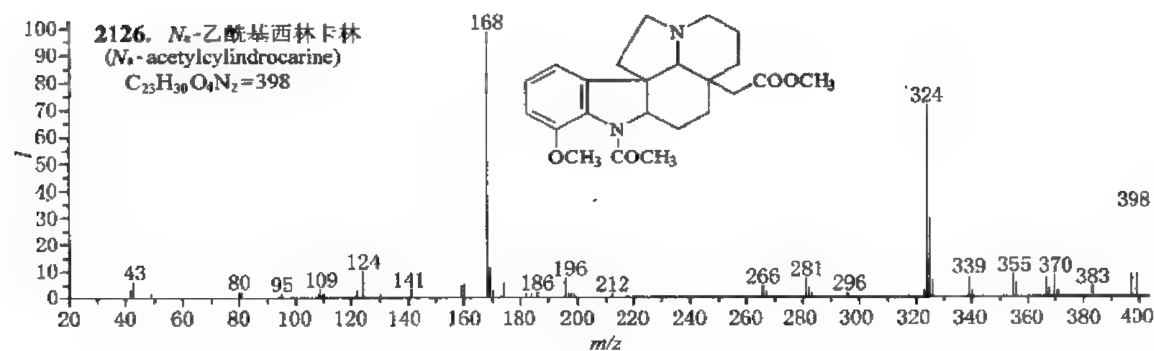

2121. 西林醇碱
(cylindrocarpol)
$C_{22}H_{30}O_3N_2$=370
N
$(CH_2)_2OH$
N
$OCH_3$ $COCH_3$
140
43 109 126 168 186 198 212 267 281 295 311 326 342 355 370
I
m/z

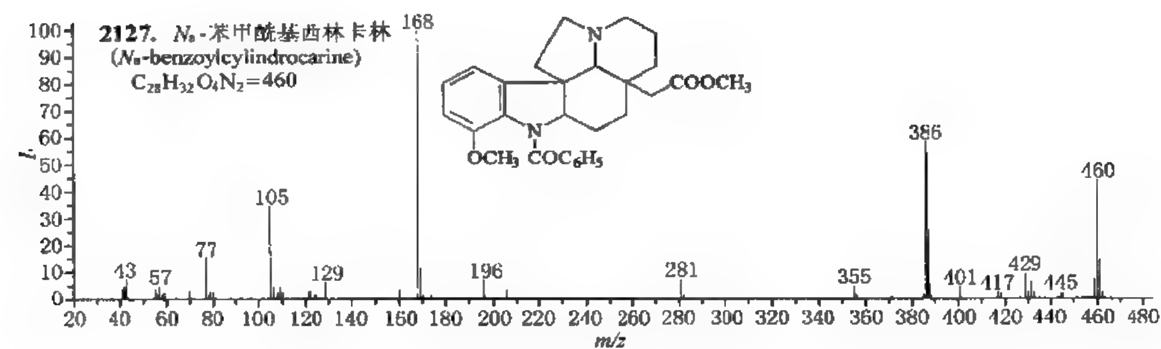

2122. 西林卡林
(cylindrocarine)
$C_{21}H_{28}O_3N_2$=356
N
$CH_2COOCH_3$
N
$OCH_3$ H
168
41 57 69 77 97 124 133 141 150 160 196 207 234 263 282 328 356
I
m/z

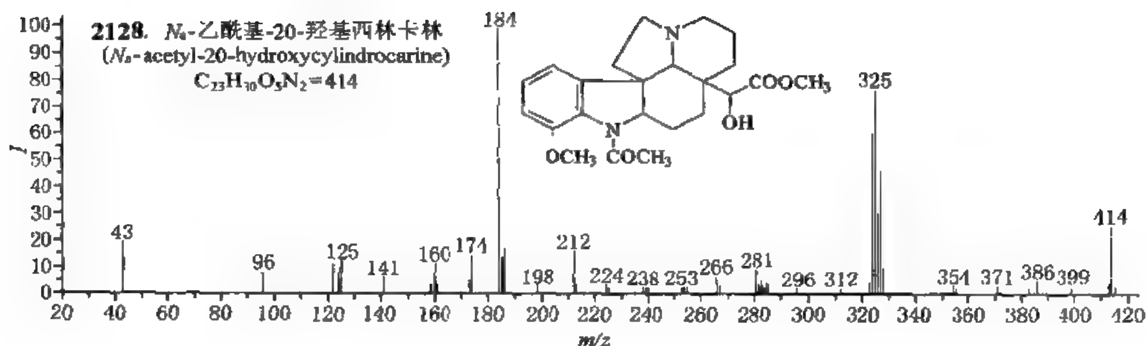

2123. $N_a$-甲基西林卡林
($N_a$-methylcylindrocarine)
$C_{22}H_{30}O_3N_2$=370
N
$COOCH_3$
N
$OCH_3$ $CH_3$
168
41 55 80 110 129 148 159 196 266 283 296 339 355 370
I
m/z

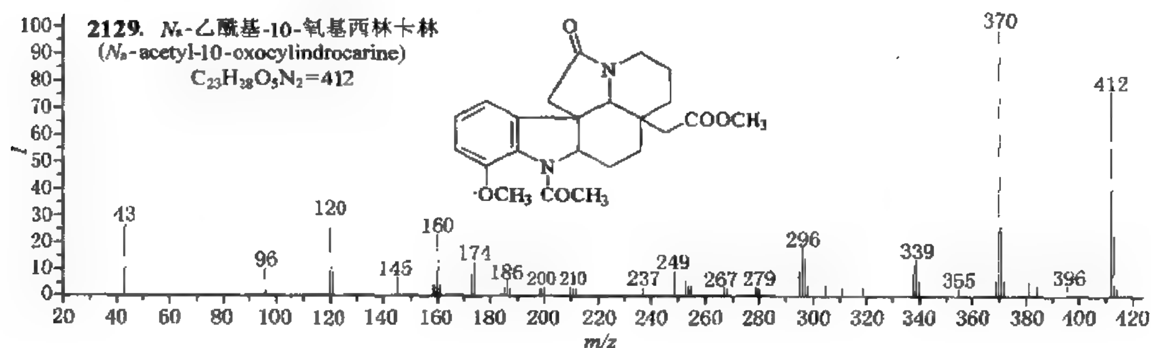

2124. Na-甲酰基西林卡林
(Na-formylcylindrocarine)
C22H28O4N2=384
COOCH3
OCH3 CHO
168
310
384
42 56 109 122 141 196 281 325 342 353 369
m/z

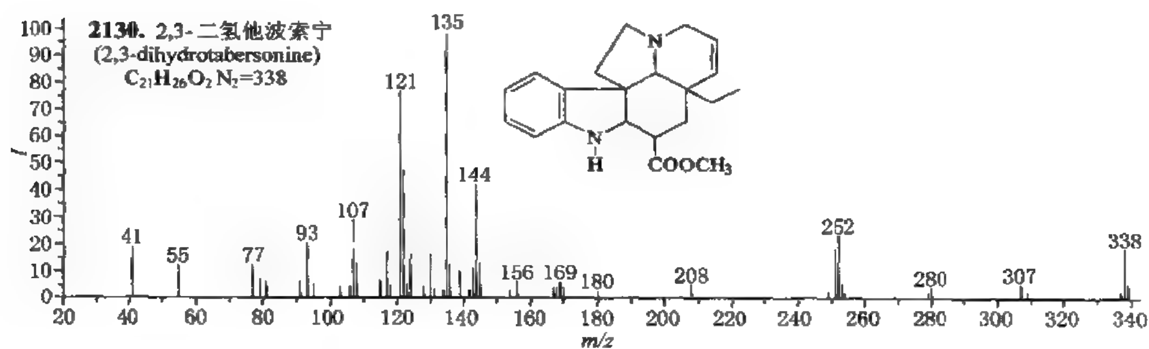

2125. Na-乙酰基-17-去甲氧基西林卡林
(Na-acetyl-17-demethoxycylindrocarine)
C22H28O3N2=368
COOCH3
COCH3
168
294
368
43 57 77 109 130 144 182 196 251 309 325 337
m/z

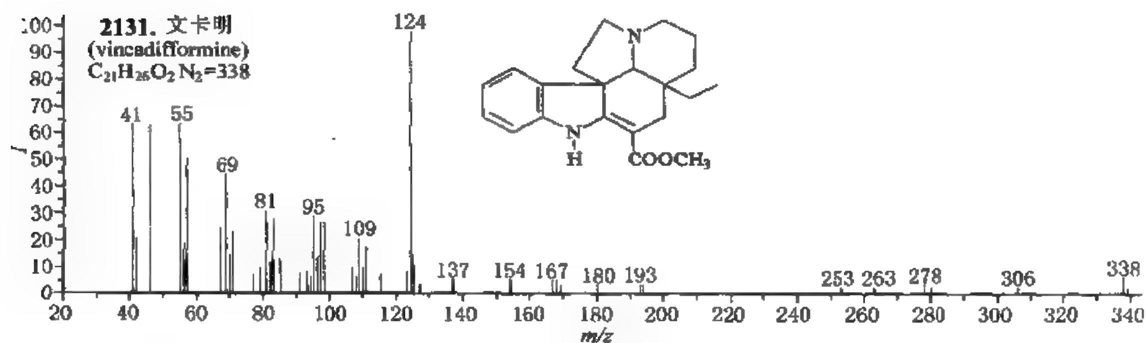

2126. Na-乙酰基西林卡林
(Na-acetylcylindrocarine)
C23H30O4N2=398
COOCH3
OCH3 COCH3
168
324
398
43 80 95 109 124 141 186 196 212 266 281 296 339 355 370 383
m/z

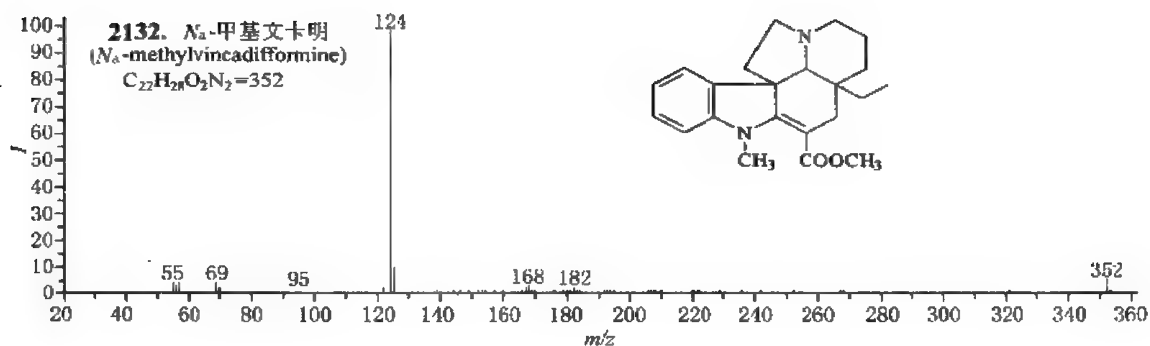

2127. Na-苯甲酰基西林卡林
(Na-benzoylcylindrocarine)
C28H32O4N2=460
COOCH3
OCH3 COC6H5
168
386
460
105
43 57 77 129 196 281 355 401 417 429 445
m/z

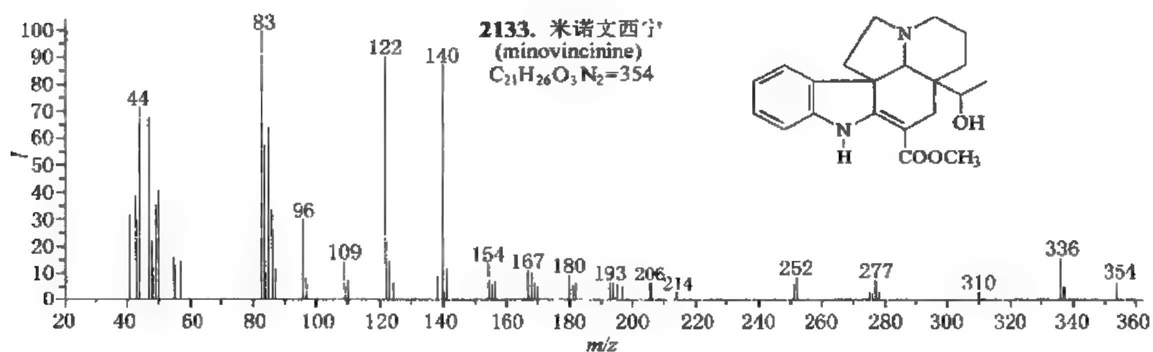

2128. $N_a$-乙酰基-20-羟基西林卡林
($N_a$-acetyl-20-hydroxycylindrocarine)
$C_{23}H_{10}O_5N_2$=414
COOCH₃
OH
OCH₃ COCH₃
N
184
325
414
43
96
125
141
160
174
198
212
224
238
253
266
281
296
312
354
371
386
399
I
m/z

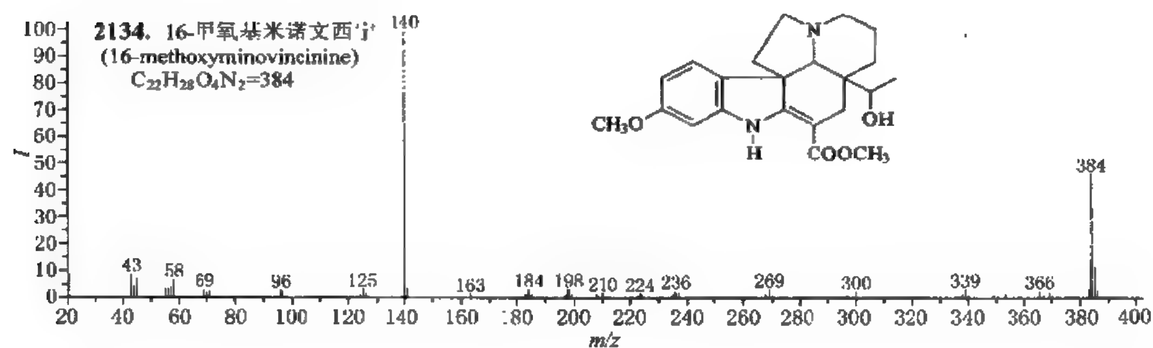

2129. $N_a$-乙酰基-10-氧基西林卡林
($N_a$-acetyl-10-oxocylindrocarine)
$C_{23}H_{28}O_5N_2$=412
O
N
COOCH₃
OCH₃ COCH₃
370
412
43
96
120
145
160
174
186
200
210
237
249
267
279
296
339
355
396
I
m/z

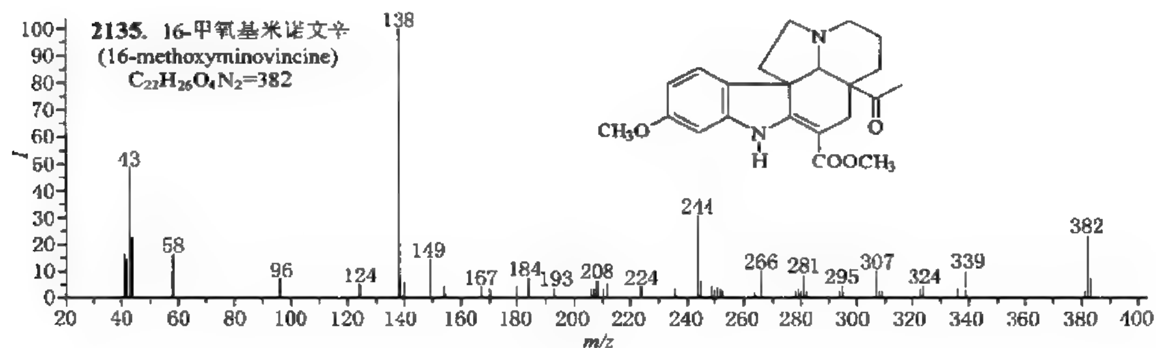

2130. 2,3-二氢他波索宁
(2,3-dihydrotabersonine)
$C_{21}H_{26}O_2N_2$=338
N
H
COOCH₃
135
121
144
107
93
41
55
77
156
169
180
208
252
280
307
338
I
m/z


2131. 文卡明
(vincadifformine)
$C_{21}H_{26}O_2N_2$=338
N
H
COOCH₃
124
41
55
69
81
95
109
137
154
167
180
193
253
263
278
306
338
I
m/z


2132. $N_a$-甲基文卡明
($N_a$-methylvincadifformine)
$C_{22}H_{28}O_2N_2$=352
I
m/z
N
$CH_3$
$COOCH_3$
124
55
69
95
168
182
352

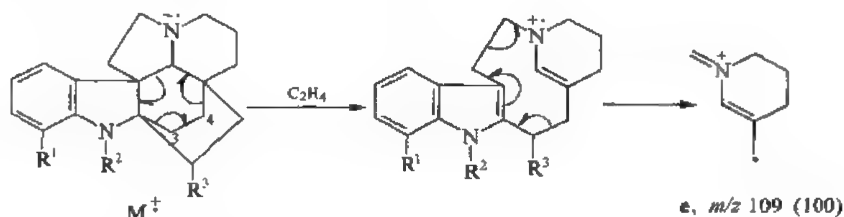

2133. 米诺文西宁
(minovincinine)
$C_{21}H_{26}O_3N_2$=354
I
m/z
N
H
OH
$COOCH_3$
83
122
140
44
96
109
154
167
180
193
206
214
252
277
310
336
354


2134. 16-甲氧基米诺文西宁
(16-methoxyminovincinine)
$C_{22}H_{28}O_4N_2$=384
I
m/z
$CH_3O$
N
H
OH
$COOCH_3$
140
384
43
58
69
96
125
163
184
198
210
224
236
269
300
339
366

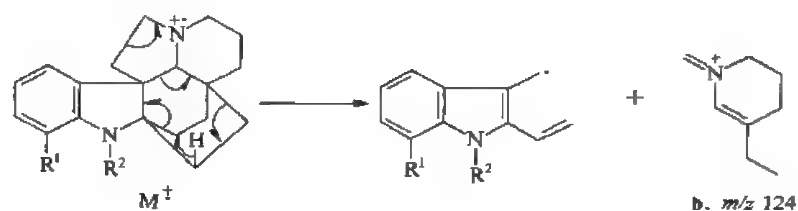

2135. 16-甲氧基米诺文辛
(16-methoxyminovincine)
$C_{22}H_{26}O_4N_2$=382
I
m/z
$CH_3O$
N
H
O
$COOCH_3$
138
43
58
96
124
149
167
184
193
208
224
244
266
281
295
307
324
339
382

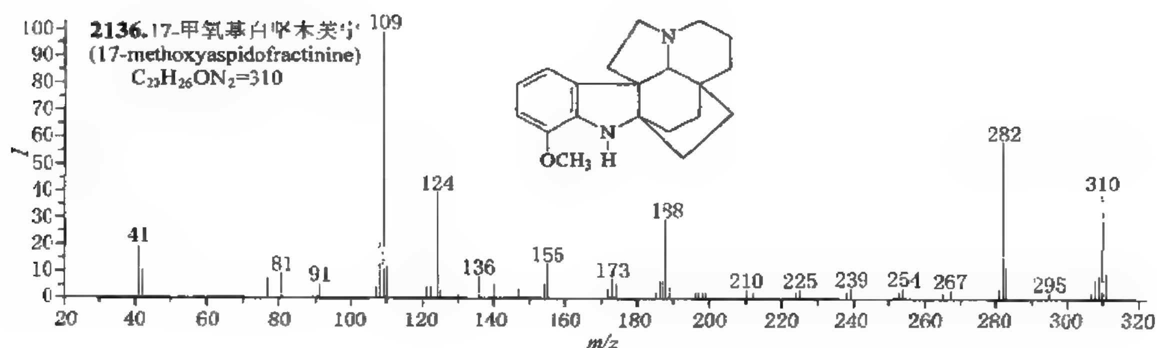
## 二、白坚木芙宁类

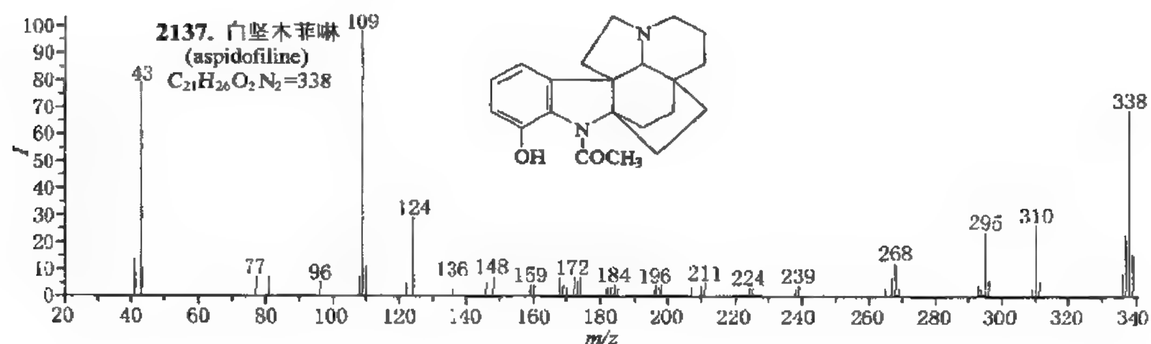
这类生物碱（2136～2143）的第一步裂解同上，也是失去$C_3$、$C_4$，然后如下所示的裂解得基峰离子 **e**，$m/z$ 109：

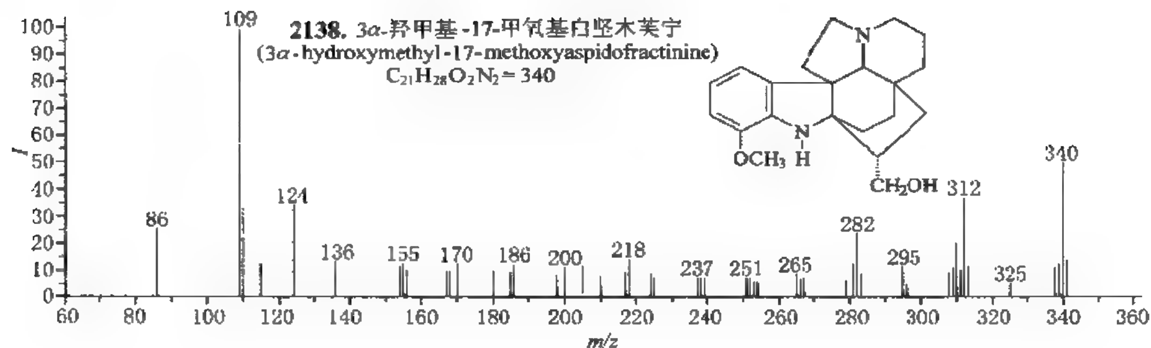


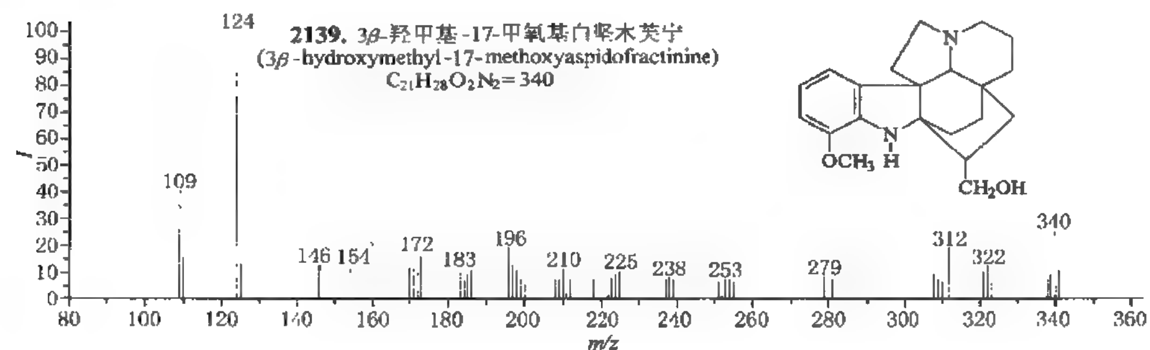

离子 $m/z$ 124（**b**）的产生方式如下：

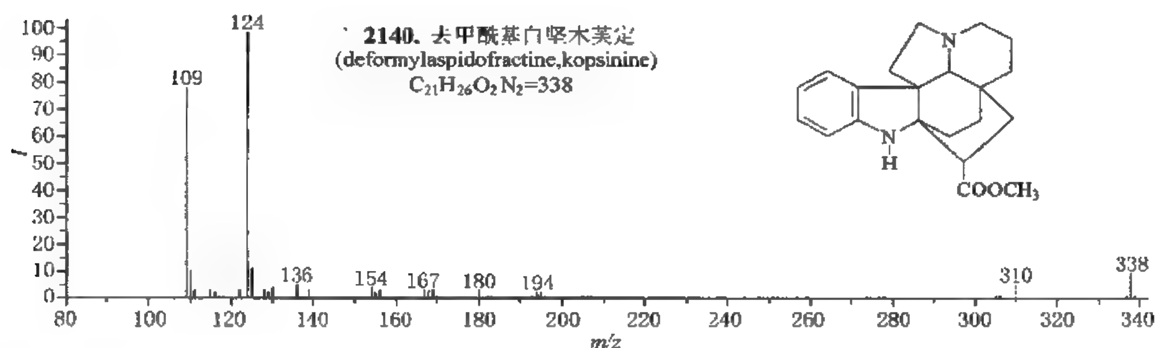


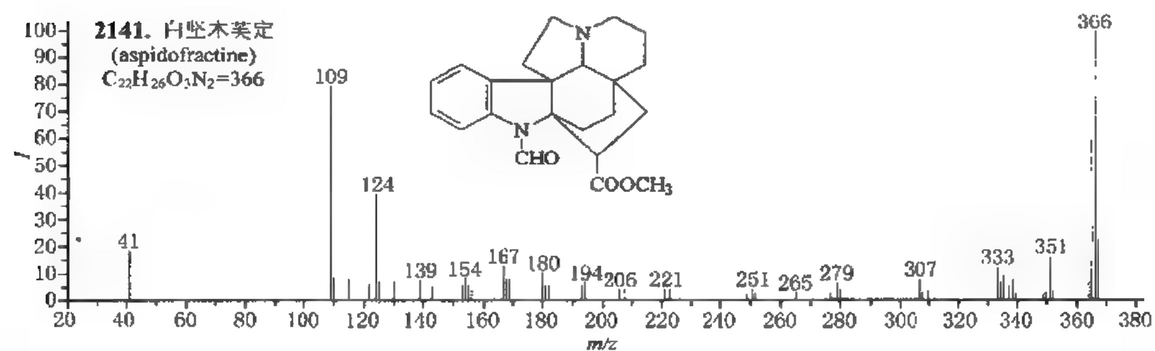



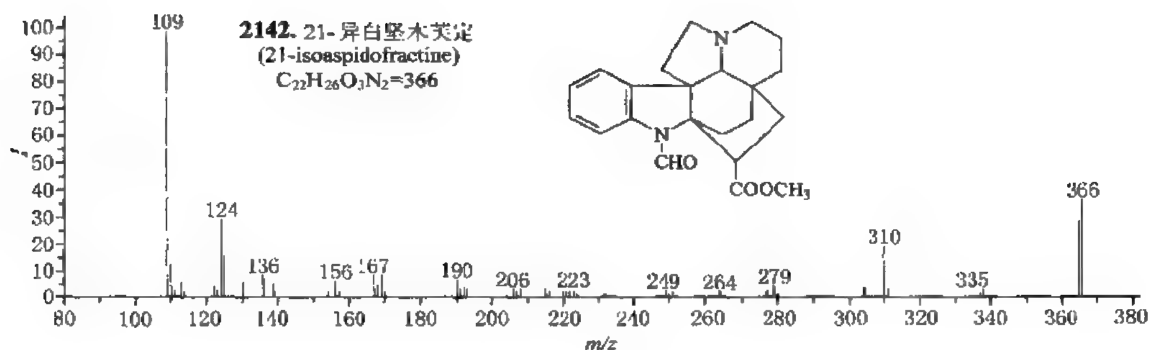



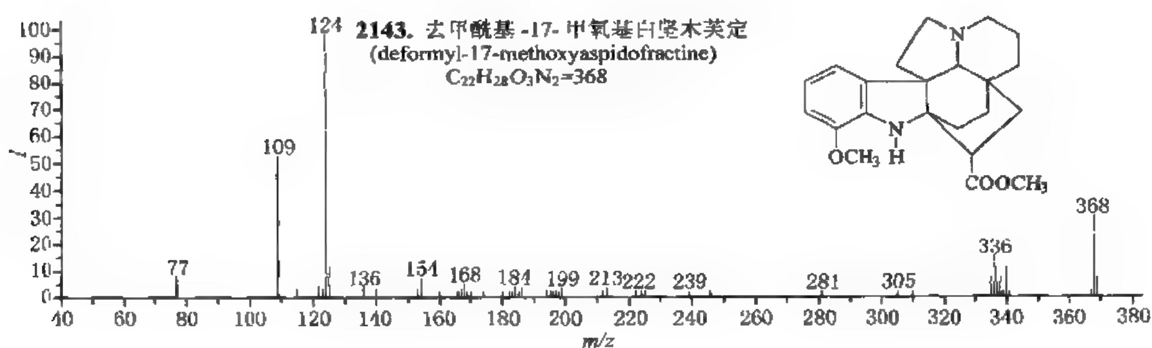

2138. 3α-羟甲基-17-甲氧基白坚木芙宁
(3α-hydroxymethyl-17-methoxyaspidofractinine)
$C_{21}H_{28}O_2N_2$=340
N
OCH3 H
CH2OH
109 124 86 136 155 170 186 200 218 237 251 265 282 295 312 325 340
I
m/z


2139. 3β-羟甲基-17-甲氧基白坚木芙宁
(3β-hydroxymethyl-17-methoxyaspidofractinine)
$C_{21}H_{28}O_2N_2$=340
N
OCH3 H
CH2OH
124 109 146 154 172 183 196 210 225 238 253 279 312 322 340
I
m/z


2140. 去甲酰基白坚木芙定
(deformylaspidofractine,kopsinine)
$C_{21}H_{26}O_2N_2$=338
N
H
COOCH3
124 109 136 154 167 180 194 310 338
I
m/z

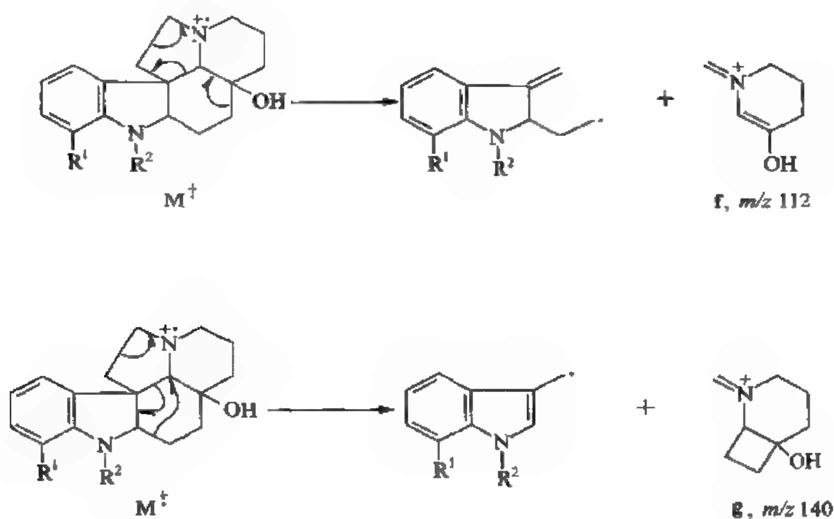

2141. 白坚木芙定
(aspidofractine)
$C_{22}H_{26}O_3N_2$=366
N
CHO
COOCH3
366 109 124 41 139 154 167 180 194 206 221 251 265 279 307 333 351
I
m/z

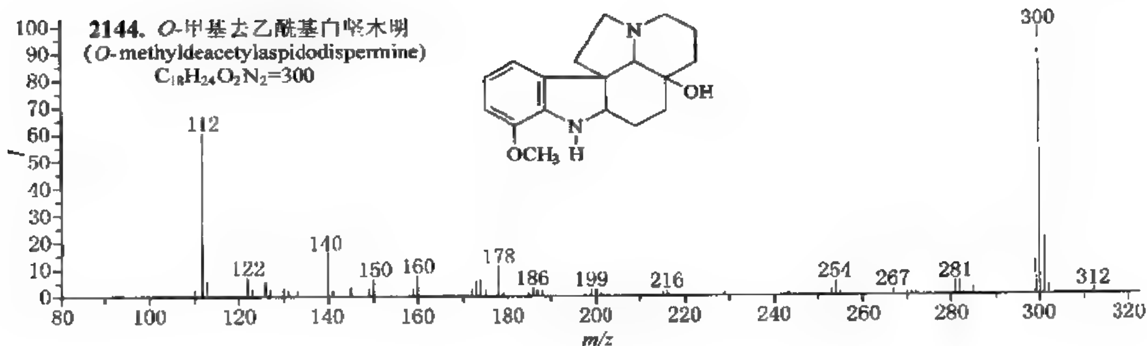


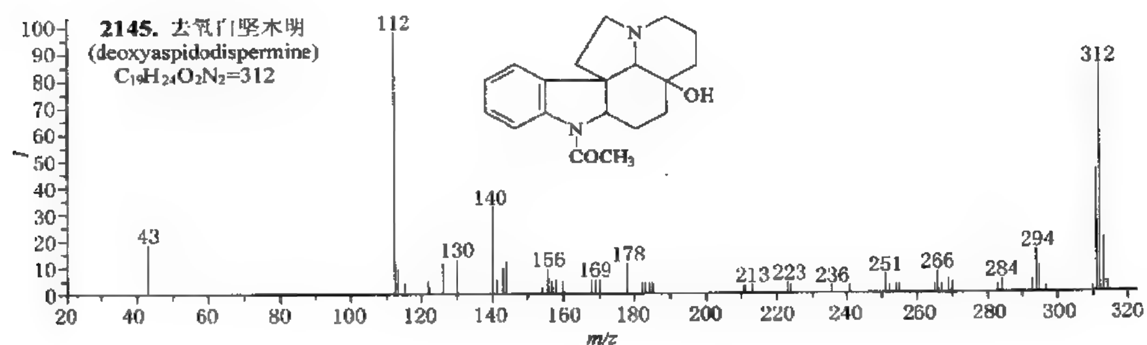



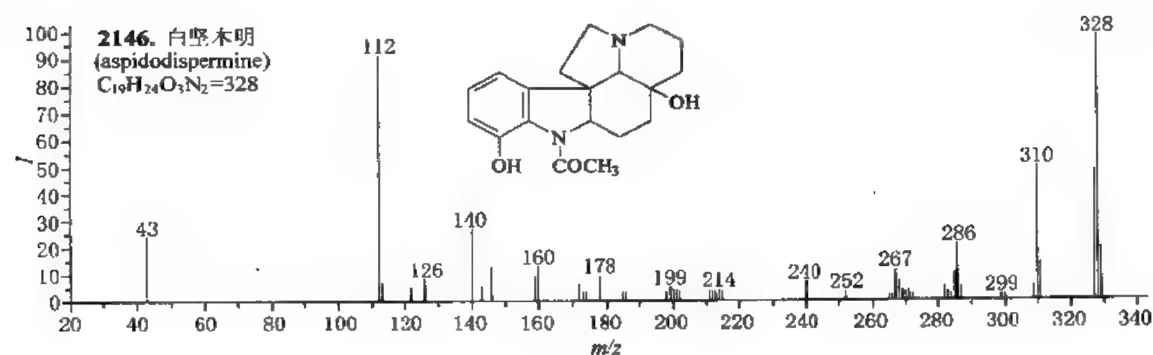

## 三、白坚木明类

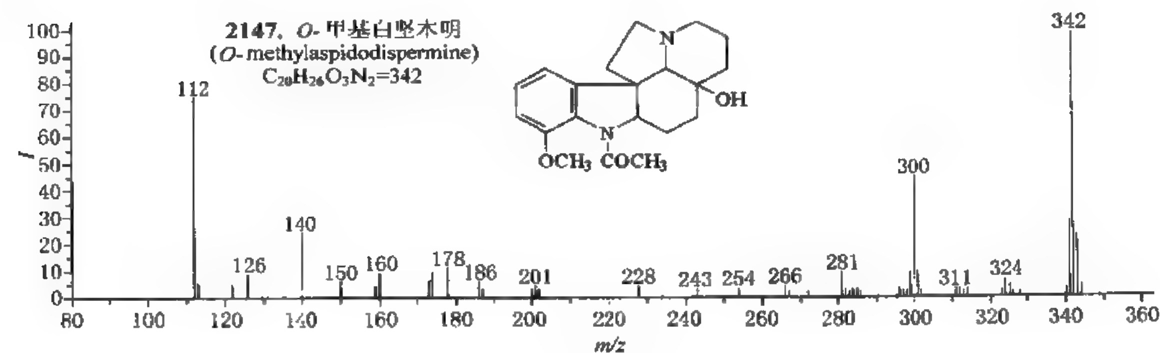
这类生物碱（2144～2147）的 M－$H_2O$ 离子有一定强度，但主要裂解是产生离子 $m/z$ 112（f）和 140（g）：




2144. O-甲基去乙酰基白坚木明
(O-methyldeacetylaspidodispermine)
C18H24O2N2=300
OH
N
OCH3 H
112
122
140
150
160
178
186
199
216
254
267
281
300
312
m/z
I

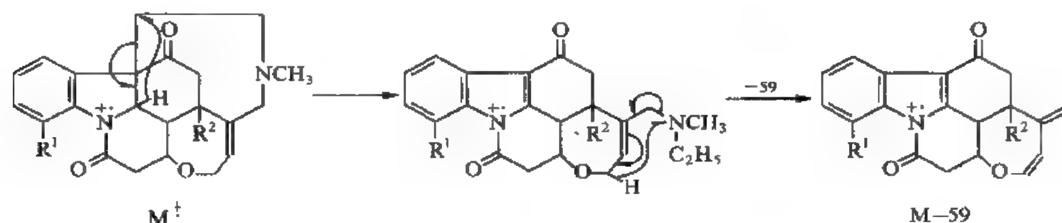

2145. 去氧白坚木明
(deoxyaspidodispermine)
C19H24O2N2=312
OH
N
COCH3
43
112
130
140
156
169
178
213
223
236
251
266
284
294
312
m/z
I

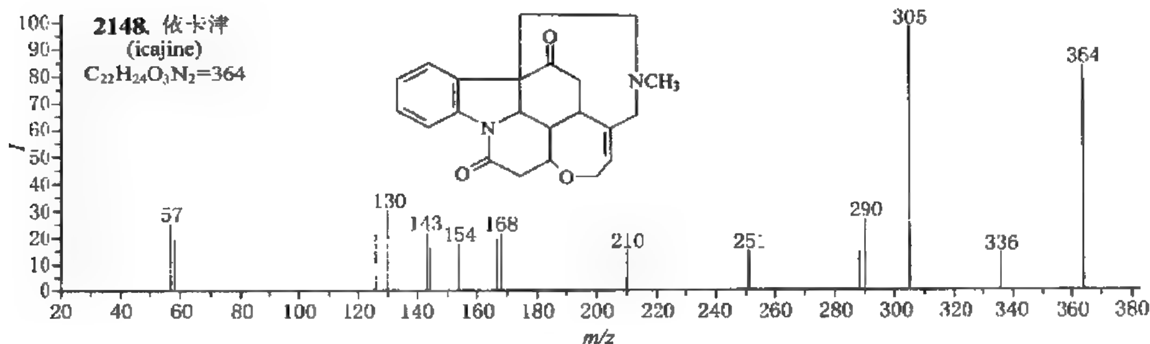

2146. 白坚木明
(aspidodispermine)
C19H24O3N2=328
OH
N
OH
COCH3
43
112
126
140
160
178
199
214
240
252
267
286
299
310
328
m/z
I

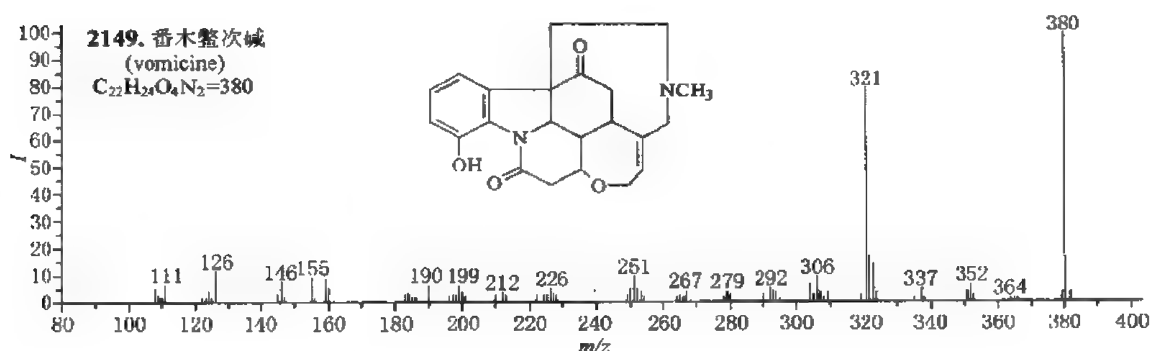

2147. O-甲基白坚木明
(O-methylaspidodispermine)
C20H26O3N2=342
OH
N
OCH3
COCH3
112
126
140
150
160
178
186
201
228
243
254
266
281
300
311
324
342
m/z
I

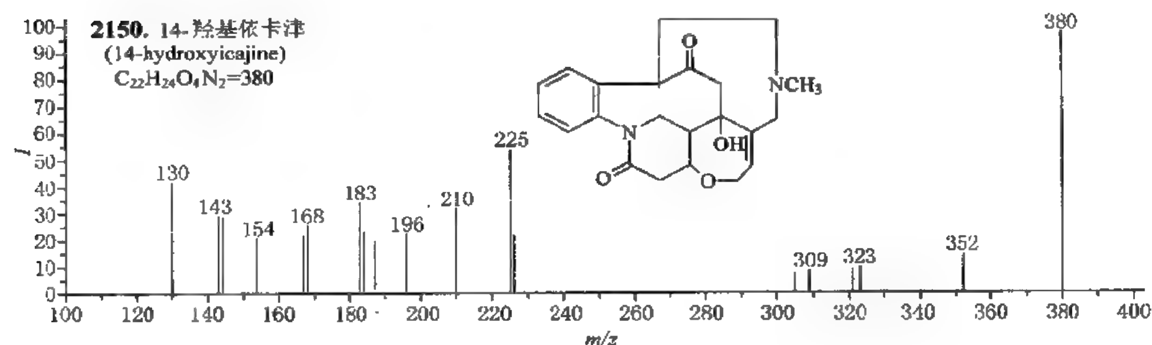
## 四、马钱子碱生物碱类

依卡津（2148）和番木鳖次碱（2149）都有很强的M－59离子，14-羟基依卡津（2150）的这个离子较弱，这个离子的产生方式如下：



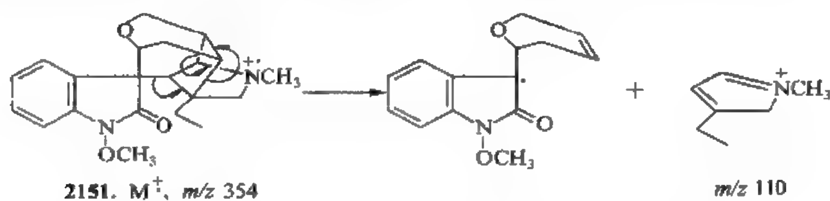



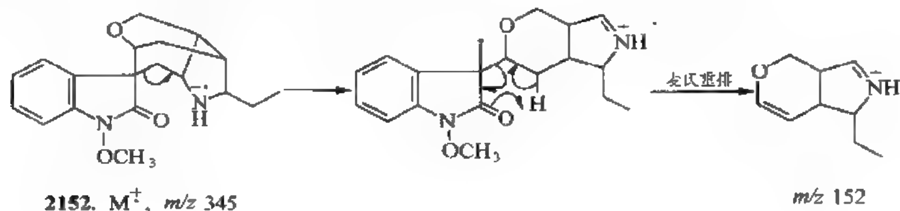
## 五、$C_2$氧化吲哚生物碱类

18,19-二氢钩吻绿碱（2151）的特征离子是 $m/z$ 110，产生方式如下：

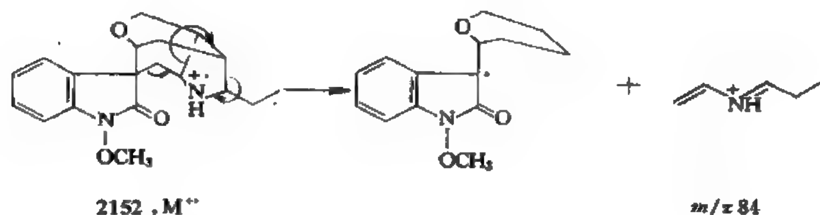



2151. M$^{+\cdot}$、$m/z$ 354　　　　$m/z$ 110

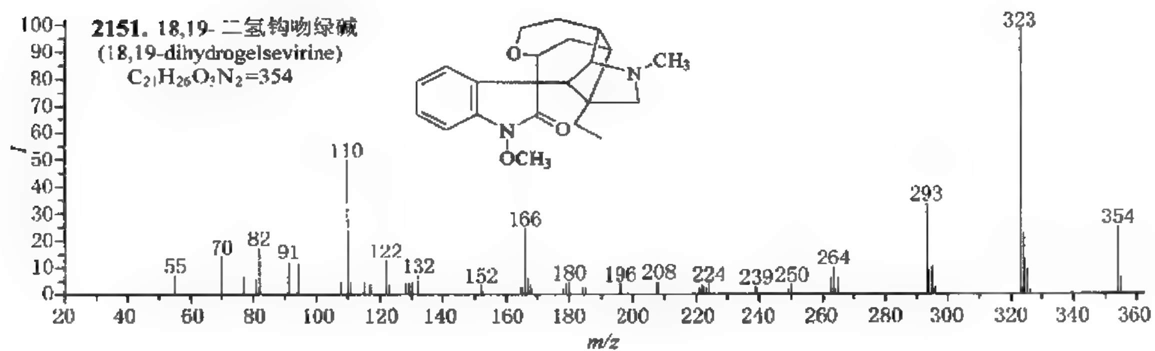
钩吻定（2152）的特征离子是 $m/z$ 152 和 $m/z$ 84，产生方式如下：

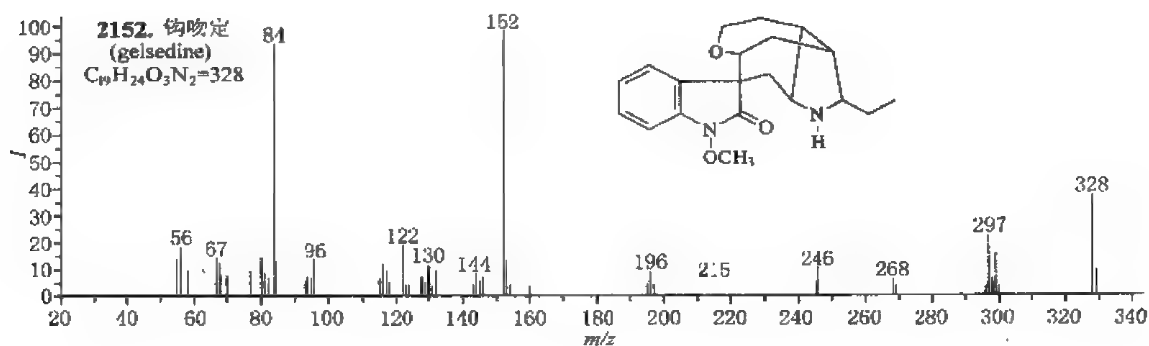



2152. M$^{+\cdot}$，$m/z$ 345　　　　$m/z$ 152



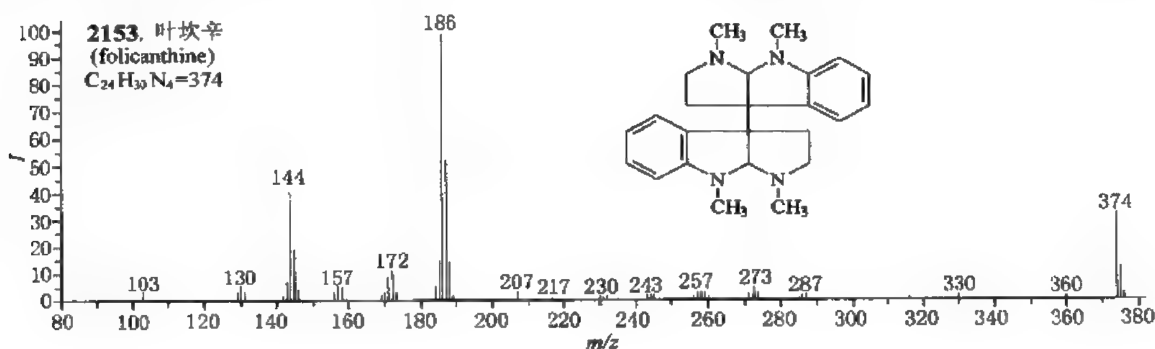

2152，M$^{+\cdot}$　　　　$m/z$ 84



### 六、四氢吡咯吲哚类

这类生物碱中的叶坎辛（2153）的主要裂解是分子离子（$m/z$ 374）的对半裂解和转移氢原子的对半裂解，分别得离子 $m/z$ 187 和 $m/z$ 186，两者分别再失去 $CH_3N{=}\dot{C}H$，即得中强离子 $m/z$ 145 和 $m/z$ 144。

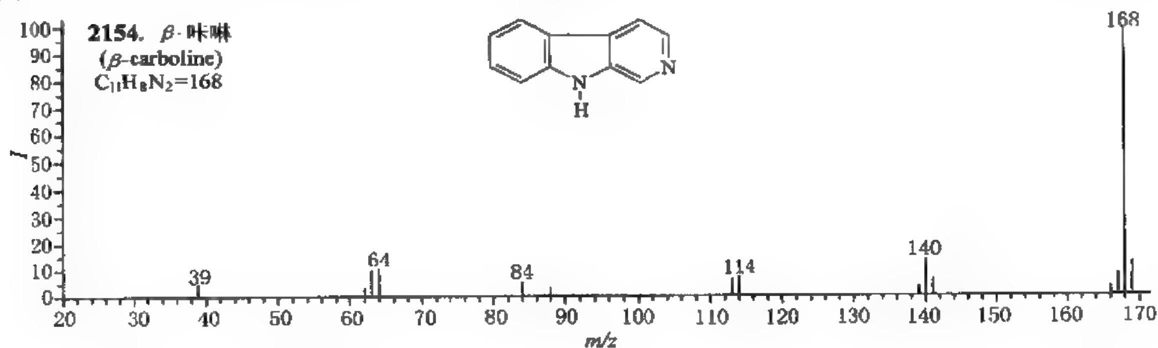


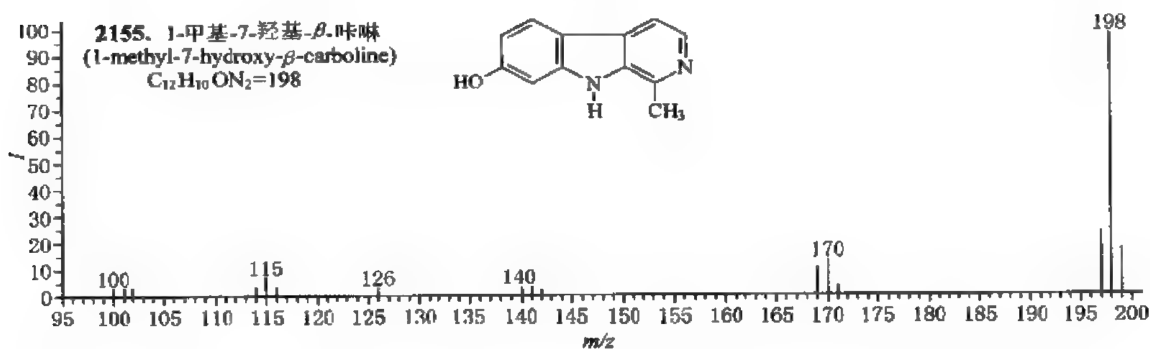

## 第三节 β-咔啉生物碱与四氢-β-咔啉生物碱类

### 一、β-咔啉生物碱类

（1）β-咔啉（2154）自身的裂解途径是 M－CHN－H 和 M－CHN－CHN－H。

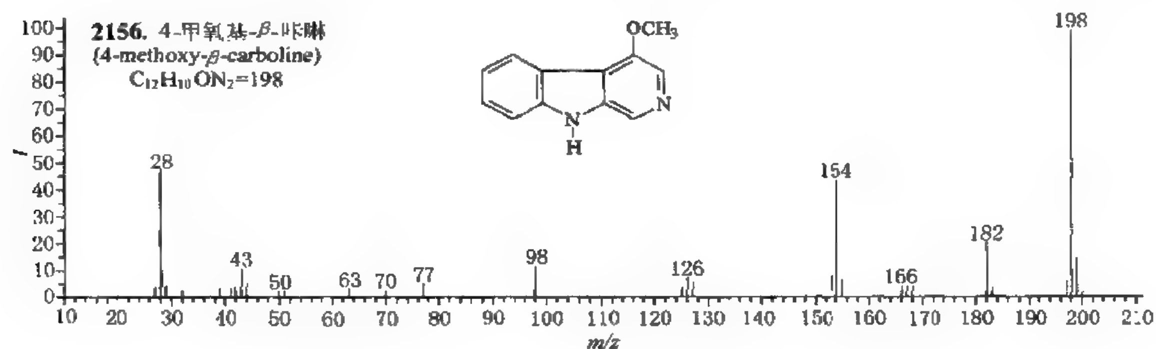
（2）1-甲基-7-羟基-β-咔啉（2155）的裂解途径是 M－H－CHN－H，M－CO 的裂解也存在。

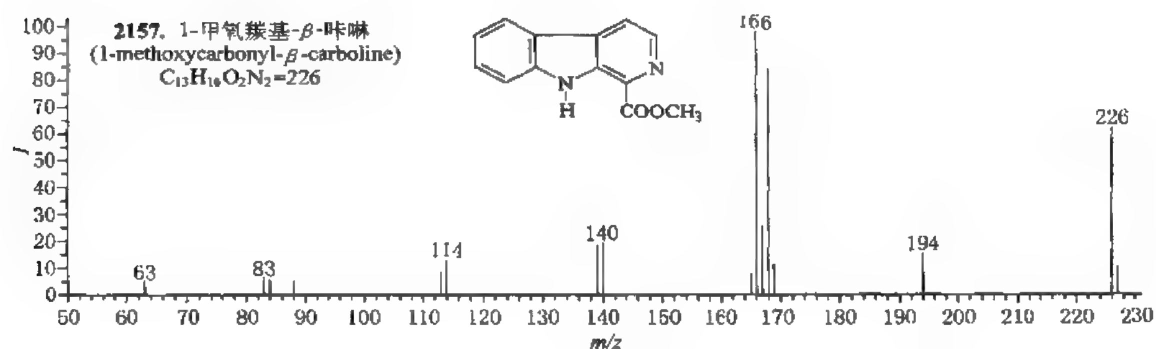


(3) 4-甲氧基-β-咔啉 (2156) 的裂解途径是 $M-CH_4-CO$。

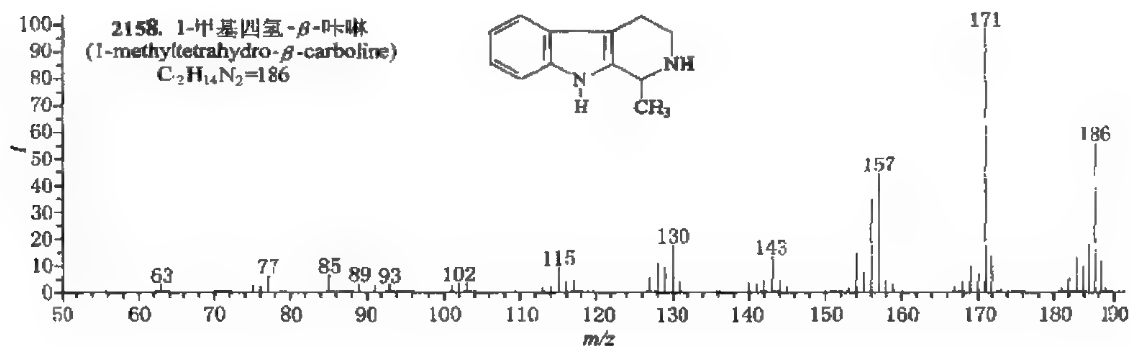
(4) 1-甲氧羰基-β-咔啉 (2157) 能失去甲醇，然后失一氧化碳，也能一步失去 $COOCH_2$。

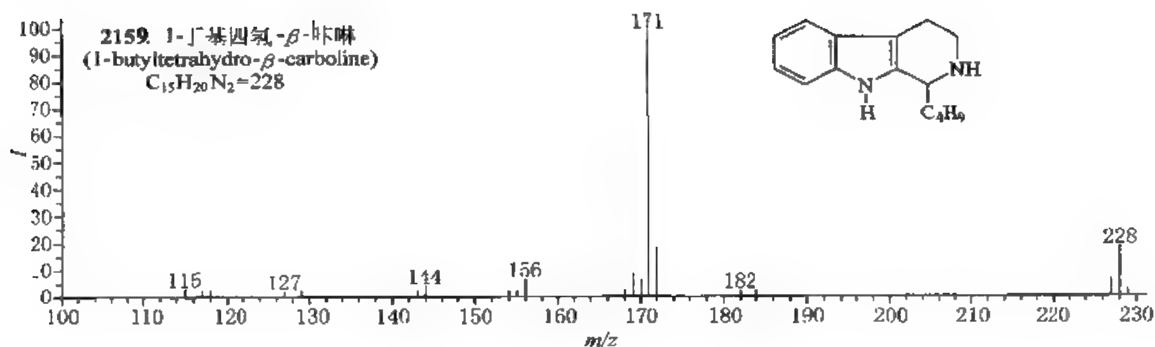


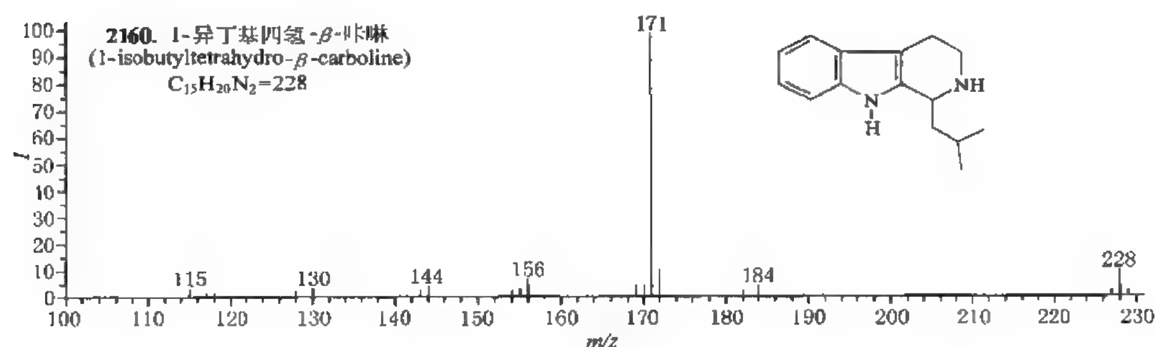




## 二、四氢-β-咔啉生物碱类

1-烷基取代的四氢-β-咔啉类 (2158～2161) 的主要裂解是失去 1-烷基，1-甲基四氢-β-咔啉 (2158) 还能进行 C 环的 RDA 裂解失去 $CH_2=NH$。

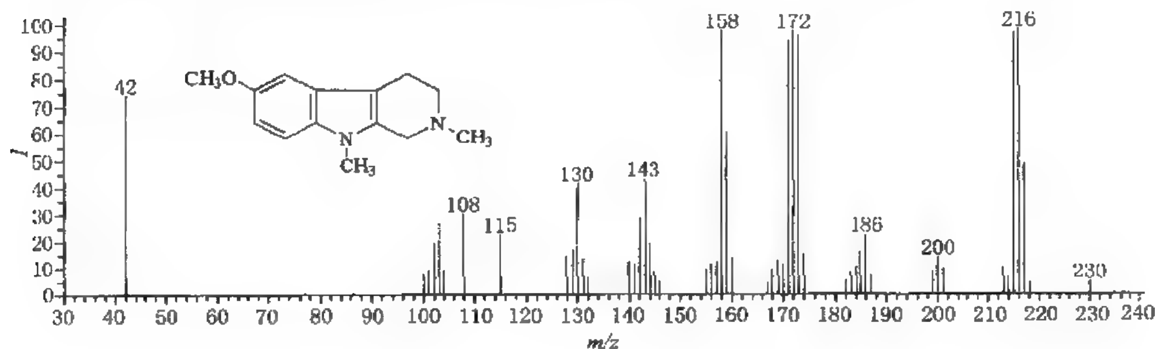





**2161.** $N_a$,$N_b$-二甲基-6-甲氧基四氢-β-咔啉 ($N_a$,$N_b$-dimethyl-6-methoxytetrahydro-β-carboline)

$C_{14}H_{18}ON_2$=230




# 第四节　四环、五环四氢-β-咔啉生物碱

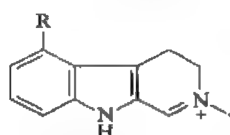
## 一、四环四氢-β-咔啉生物碱类

（1）毛茶因（2162）的主要碎片离子有2个，即 $m/z$ 225 和 $m/z$ 223，前者是直接失去侧链的产物，后者来自 M－H 离子再进行侧链双键的麦氏重排裂解失去侧链的产物。

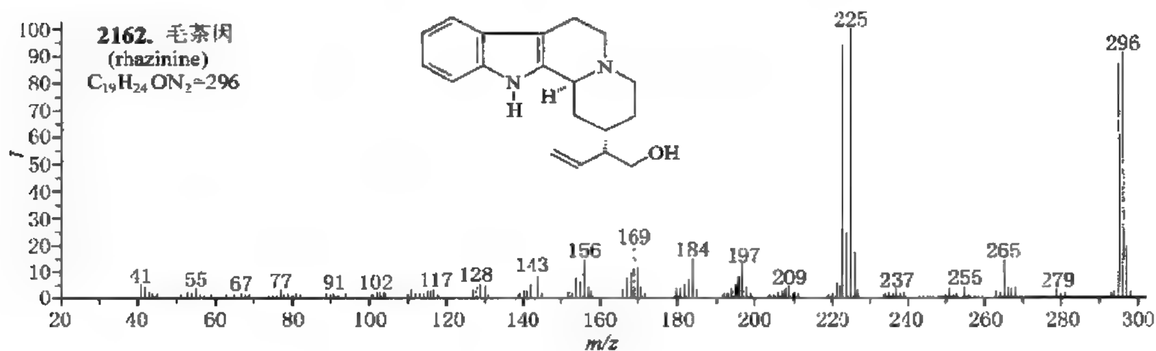
（2）二氢毛茶因（2163）的离子 $m/z$ 225 很强，这也是分子离子直接失去侧链的产物，因为侧链没有双键，所以不能进行麦氏重排裂解，离子 $m/z$ 223 就弱多了。

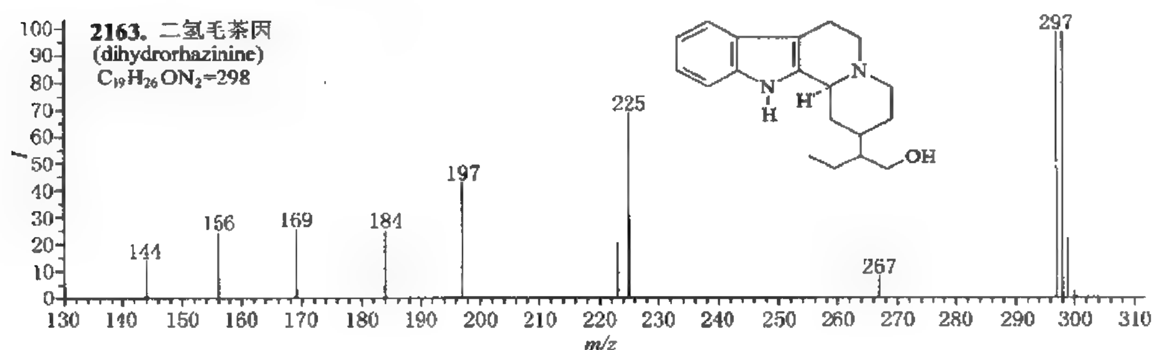
（3）二氢柯楠碱类（2164，2165）的裂解途径是 $M-CH_2CH_2OH-C_2H_4$。

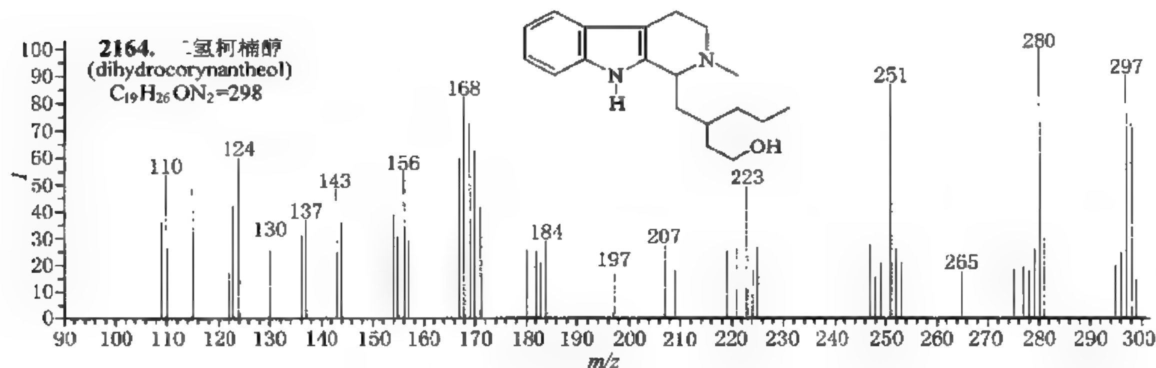
(4) 柯楠碱 (2166)、异柯楠碱 (2167)、二氢柯楠因 (2168)、黑苏亭 (2169) 和美艳西里亭 (2170) 都有强峰 $m/z$ 184，或再加一甲氧基的 $m/z$ 214，这个离子的结构如下：

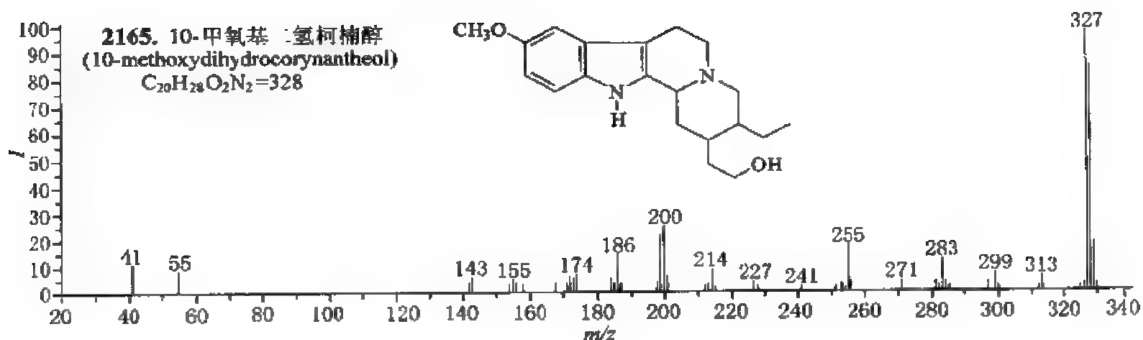


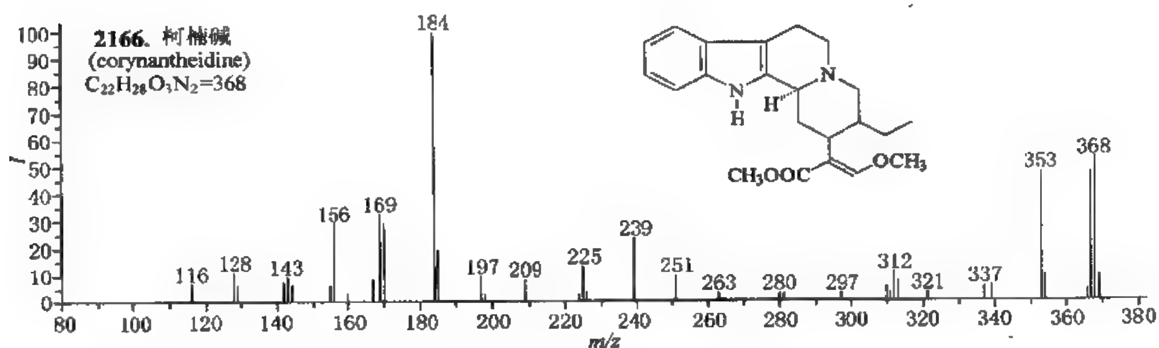

以上四类化合物都有很强的 M−H 离子，失去的氢原子主要来自 $C_3$ 位。

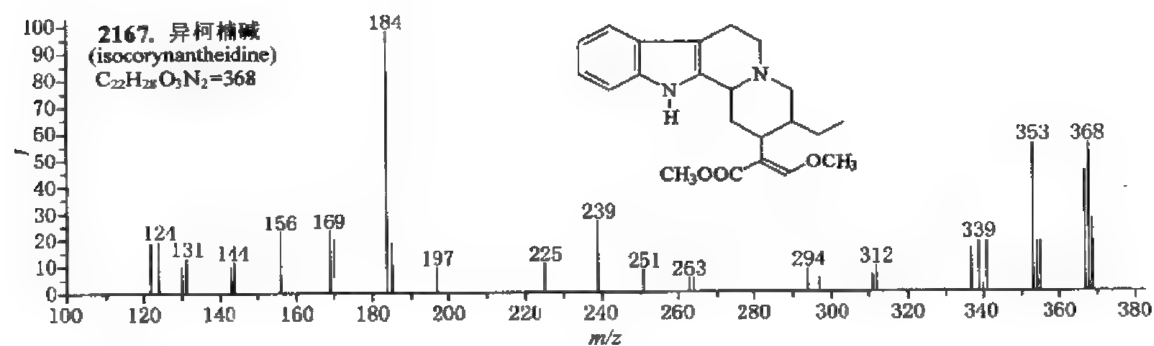


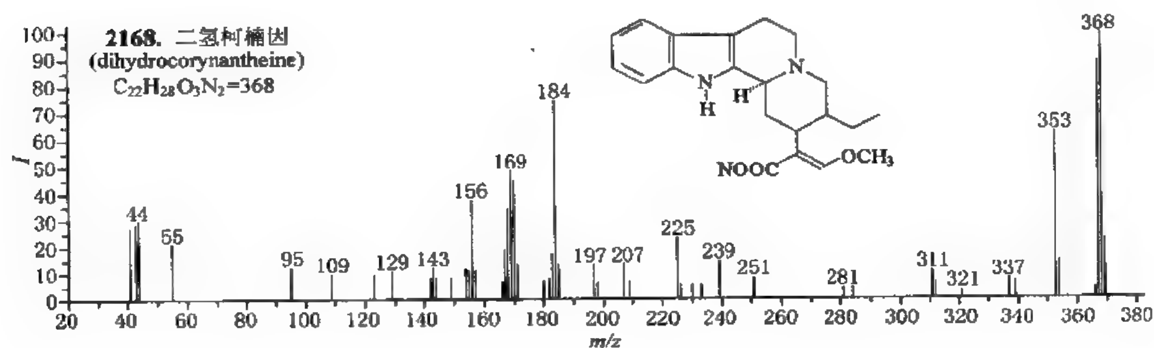



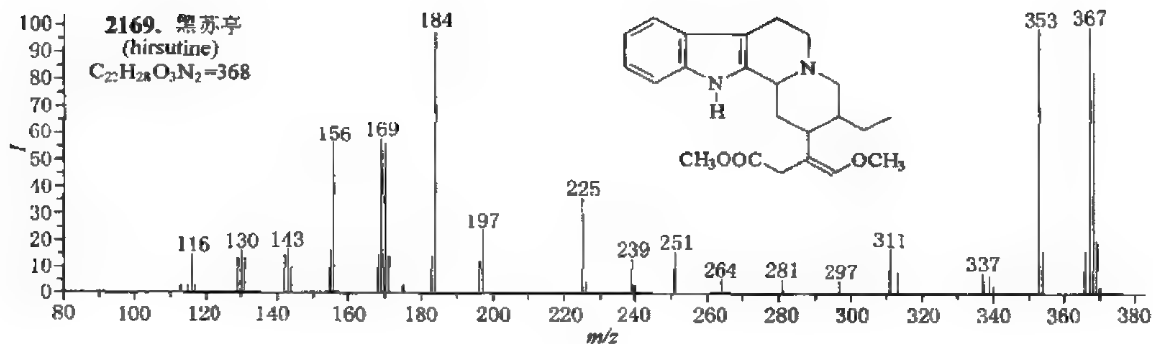



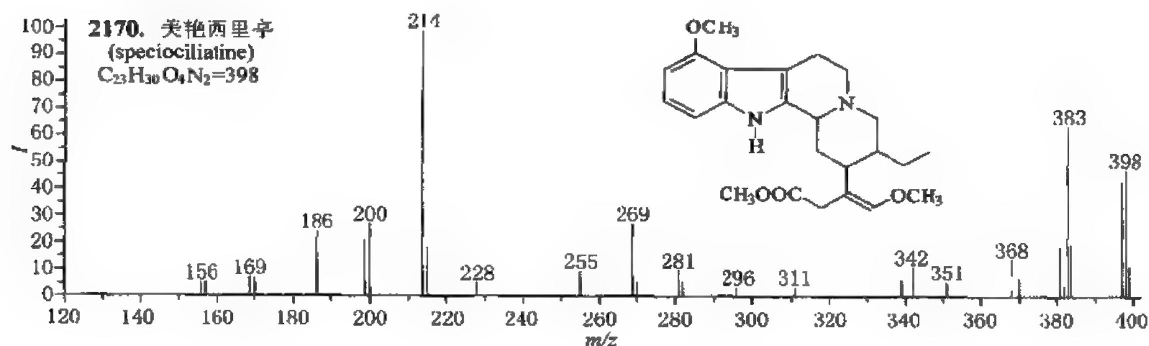

2165. 10-甲氧基二氢柯楠醇
(10-methoxydihydrocorynantheol)
C20H28O2N2=328
CH3O
N
H
OH
I
m/z


2166. 柯楠碱
(corynantheidine)
C22H28O3N2=368
N
H
CH3OOC
OCH3
I
m/z


2167. 异柯楠碱
(isocorynantheidine)
C22H28O3N2=368
N
H
CH3OOC
OCH3
I
m/z

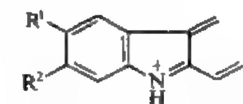

2168. 二氢柯楠因
(dihydrocorynantheine)
C22H28O3N2=368
N
H
NOOC
OCH3
I
m/z



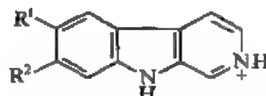




## 二、五环四氢-β-咔啉生物碱类

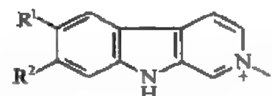
五环四氢-β-咔啉生物碱类（2171～2176）的M—H离子也很强，另有三个重要的碎片离子也来自四氢-β-咔啉环：



$R^1=R^2=H$，*m/z* 156
$R^1=R^2=OCH_3$，*m/z* 216

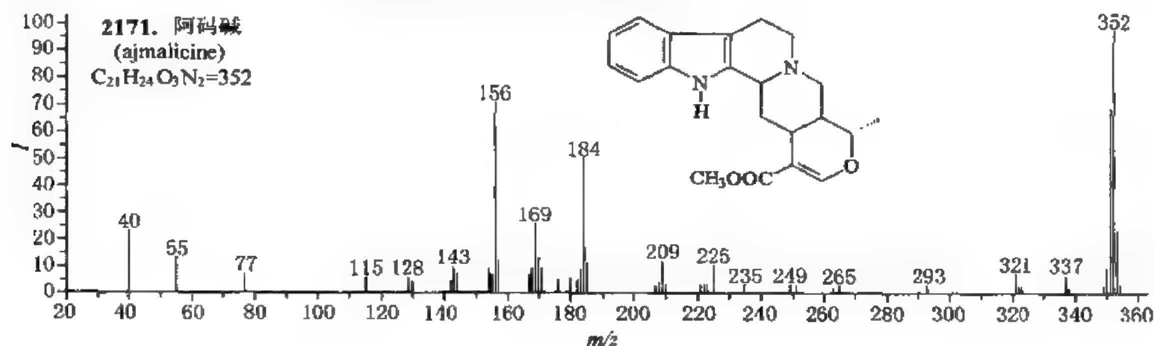


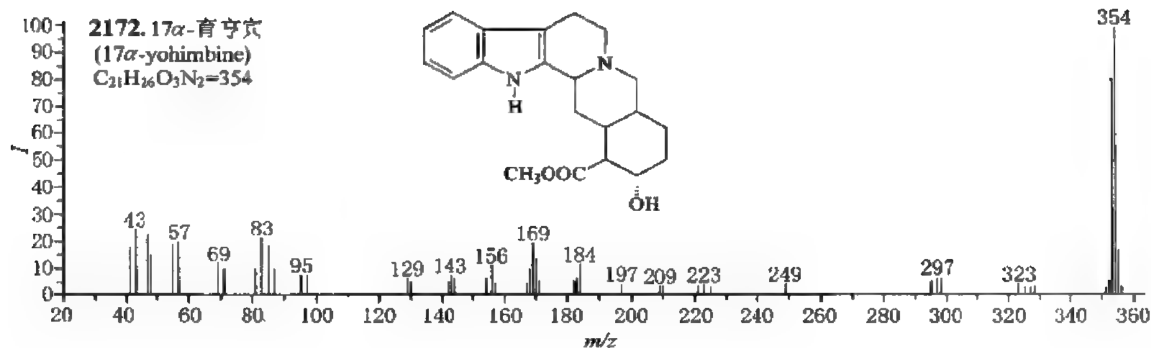
$R^1=R^2=H$，*m/z* 169
$R^1=R^2=OCH_3$，*m/z* 229

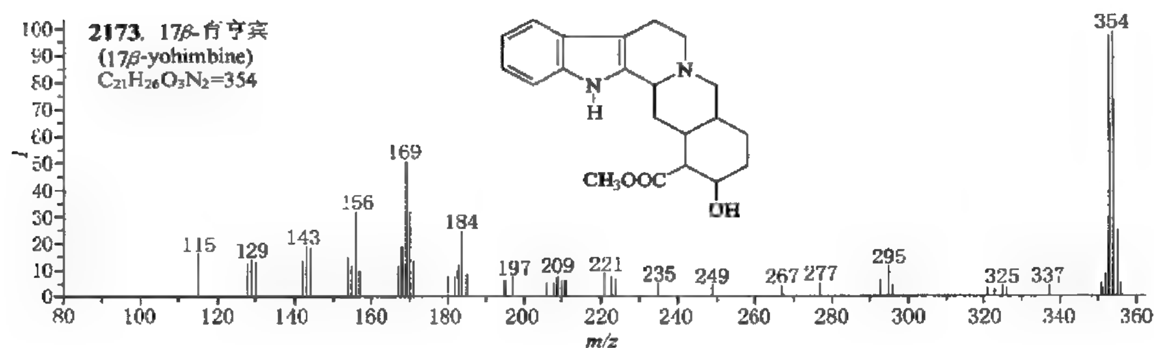


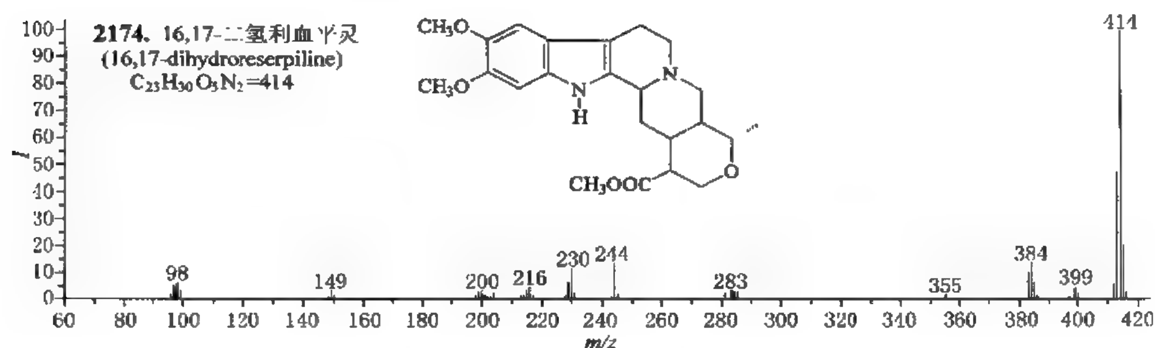
$R^1=R^2=H$，*m/z* 184
$R^1=R^2=OCH_3$，*m/z* 244

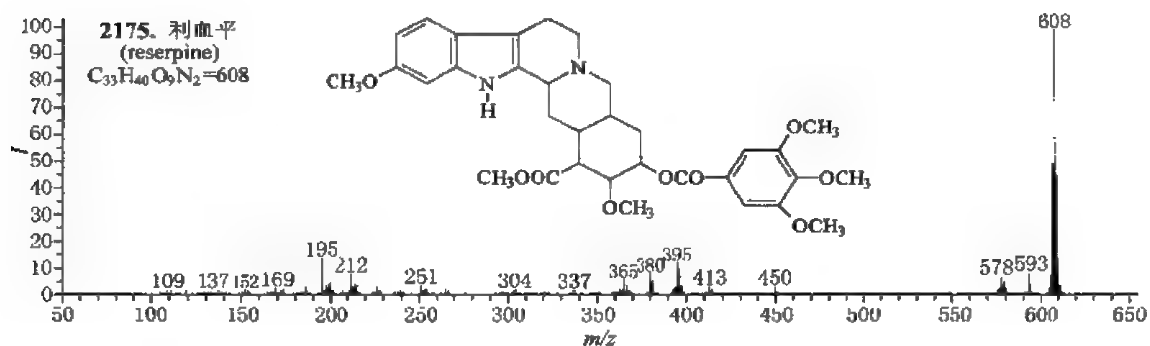
利血平类（2175，2176）的裂解主要是失去羧酸并再失一个氢。

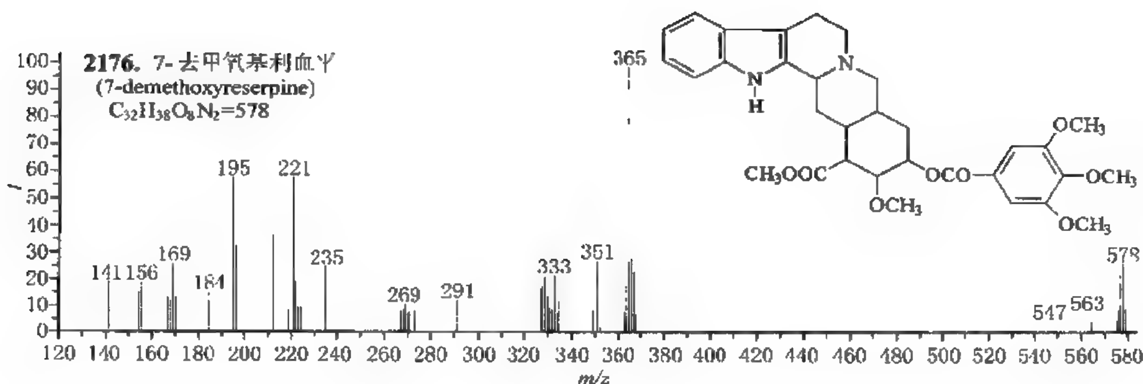



2172. 17α-育亨宾
(17α-yohimbine)
C21H26O3N2=354
N
H
CH3OOC
OH
354
43 57 69 83 95 129 143 156 169 184 197 209 223 249 297 323
m/z
I


2173. 17β-育亨宾
(17β-yohimbine)
C21H26O3N2=354
N
H
CH3OOC
OH
354
115 129 143 156 169 184 197 209 221 235 249 267 277 295 325 337
m/z
I


2174. 16,17-二氢利血平灵
(16,17-dihydroreserpiline)
C23H30O5N2=414
CH3O
CH3O
N
H
CH3OOC
O
414
98 149 200 216 230 244 283 355 384 399
m/z
I

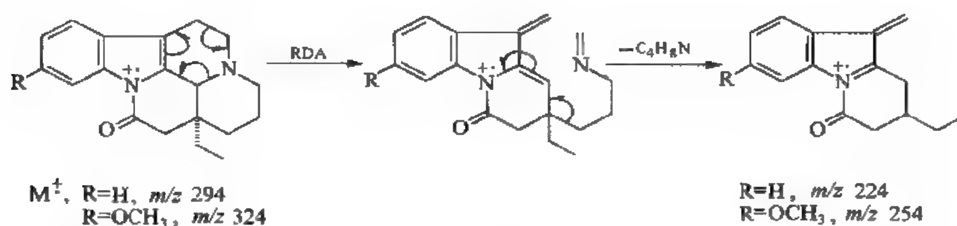

2175. 利血平
(reserpine)
C33H40O9N2=608
CH3O
N
H
CH3OOC
OCH3
OCO
OCH3
OCH3
OCH3
608
109 137 152 169 195 212 251 304 337 365 380 395 413 450 578 593
m/z
I




## 三、其他五环四氢-β-咔啉生物碱类

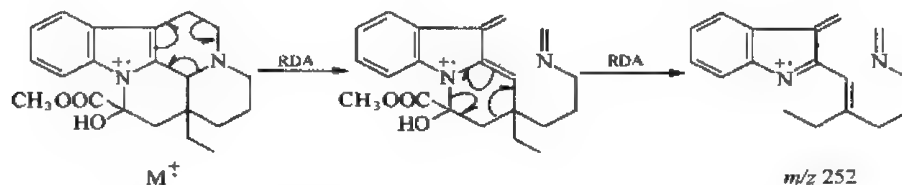
（1）象牙胺（2177）自身的裂解有 $M-H$，$M-H_2O$，$M-C_2H_5$ 和 $M-H_2O-C_2H_5$，主要是功能基的裂解。

（2）象牙酮宁类（2178，2179）除有 $M-H$，$M-C_2H_5$ 和 $M-C_2H_5-CO$ 的功能基裂解外，尚有骨架的裂解失去 $C_4H_8N$：

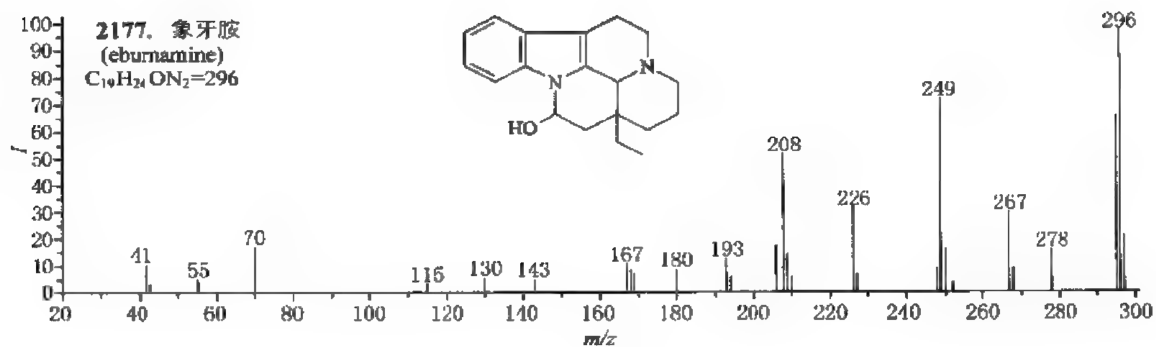


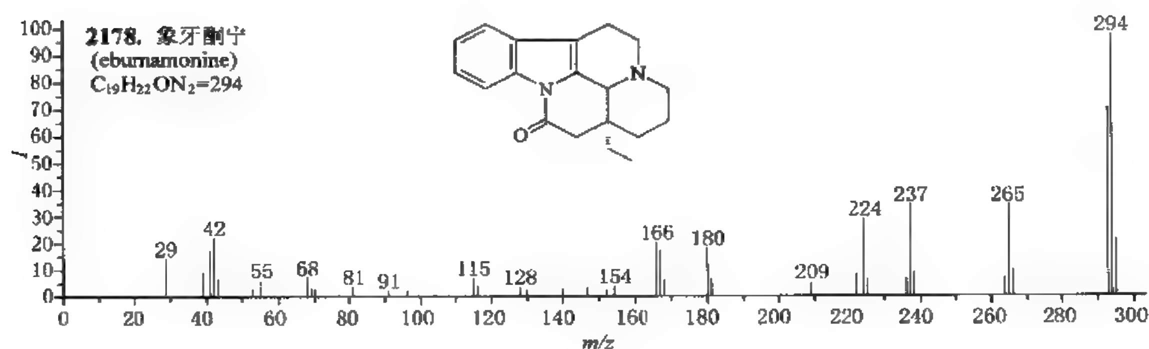

（3）文卡明醇类（2180，2181）的主要裂解有 $M-H$，$M-H_2O$，$M-CH_2OH$，$M-H_2O-C_2H_5$ 和 $M-CH_2OH-C_2H_4$，另外还有 $M-H_2O-C_4H_8N$（$m/z$ 238），失去 $C_4H_8N$ 的裂解方式同上。

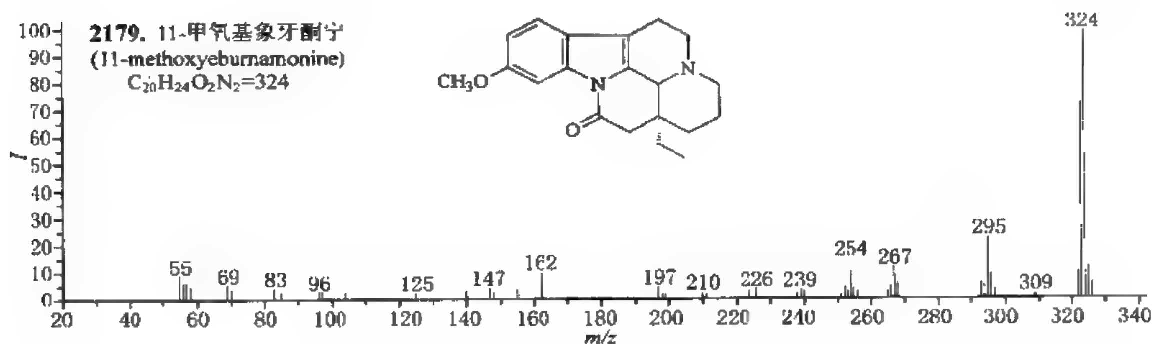
（4）长春胺类（2182，2183）的主要裂解有 $M-H$，$M-H_2O-C_2H_5$，$M-COOCH_3$，$M-C_4H_8N$ 和 $M-COOCH_3-C_2H_4$，另外有强峰 $m/z$ 252，这是分子离子进行两次 RDA 裂解的产物：

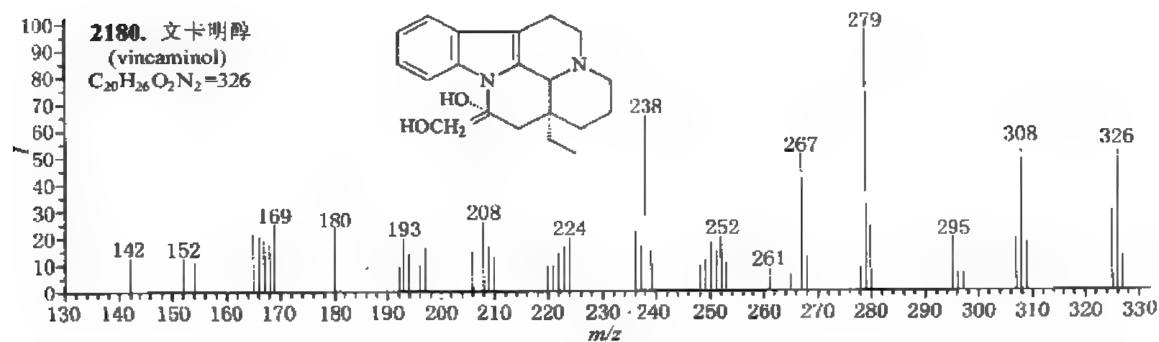


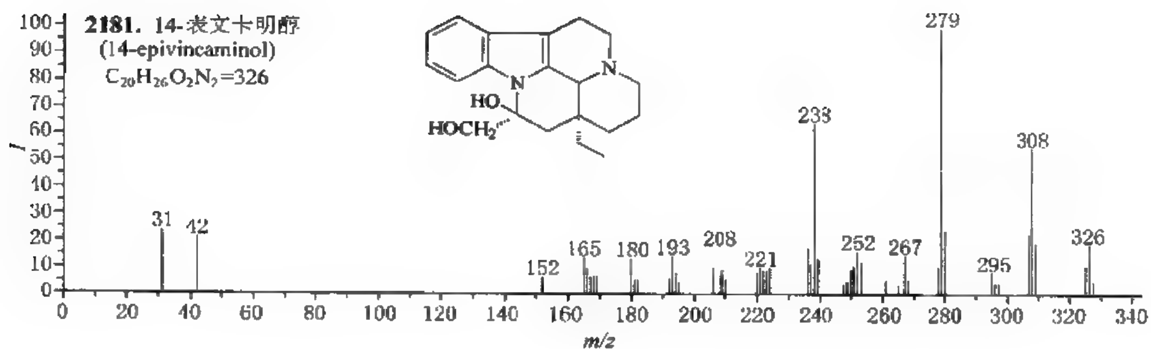

（5）托包亭（2184）的主要裂解是 $M-CH_2NH$（RDA），$M-HCOOH$ 和 $M-CH_2NH-HCOOH$。

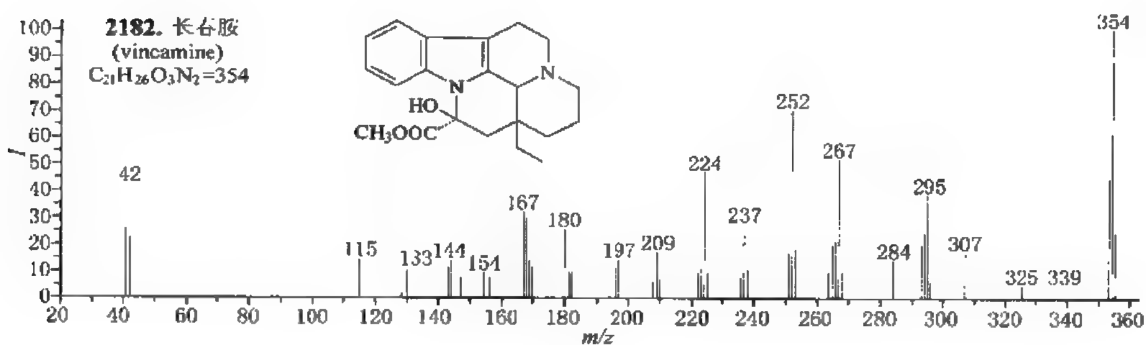

2177. 象牙胺
(eburnamine)
C19H24ON2=296
HO
N
41
55
70
116
130
143
167
180
193
208
226
249
267
278
296
m/z
I

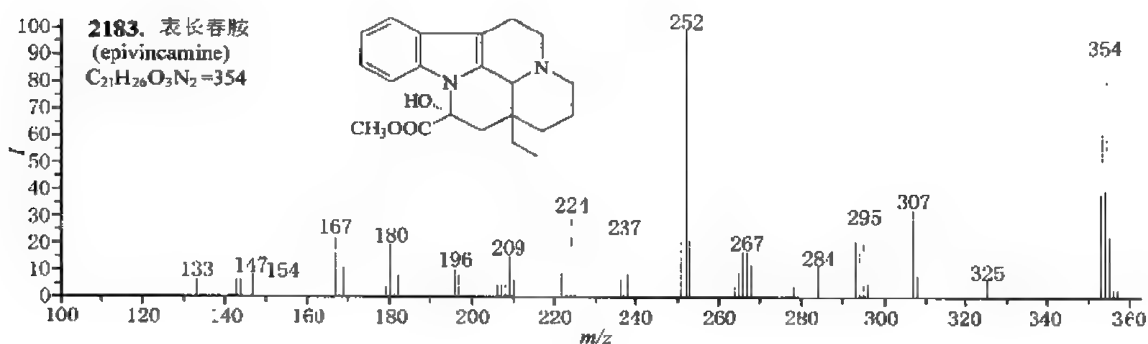

2178. 象牙酮宁
(eburnamonine)
C19H22ON2=294
O
N
29
42
55
68
81
91
115
128
154
166
180
209
224
237
265
294
m/z
I

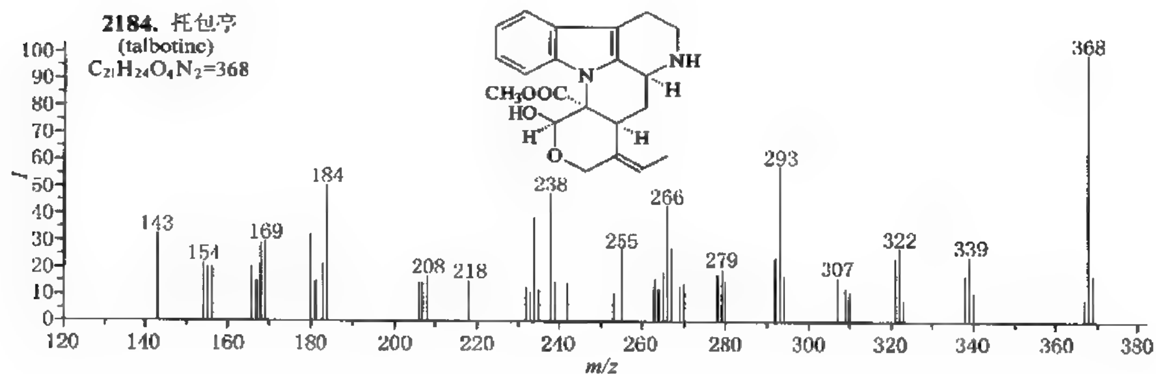

2179. 11-甲氧基象牙酮宁
(11-methoxyeburnamonine)
C20H24O2N2=324
CH3O
O
N
55
69
83
96
125
147
162
197
210
226
239
254
267
295
309
324
m/z
I


2180. 文卡明醇
(vincaminol)
C20H26O2N2=326
HO
HOCH2
N
142
152
169
180
193
208
224
238
252
261
267
279
295
308
326
m/z
I


2181. 14-表文卡明醇
(14-epivincaminol)
C20H26O2N2=326
HO
HOCH2
N
m/z
I


2182. 长春胺
(vincamine)
C21H26O3N2=354
HO
CH3OOC
N
m/z
I

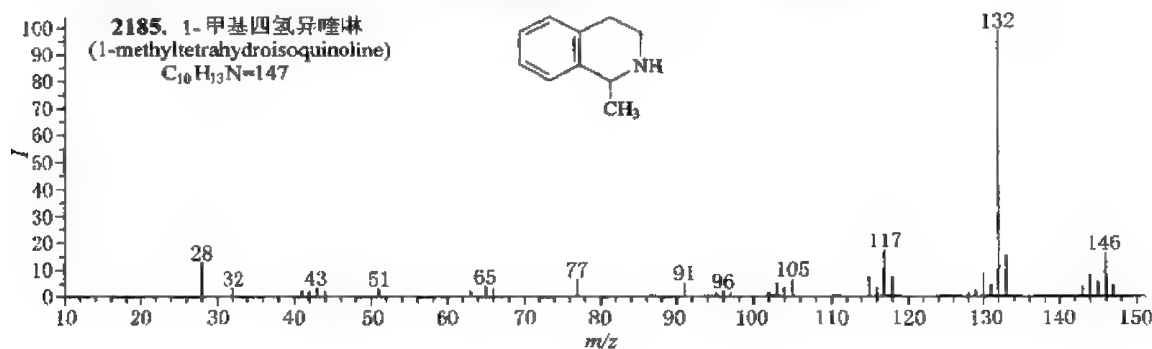

2183. 表长春胺
(epivincamine)
C21H26O3N2=354
HO
CH3OOC
N
m/z
I

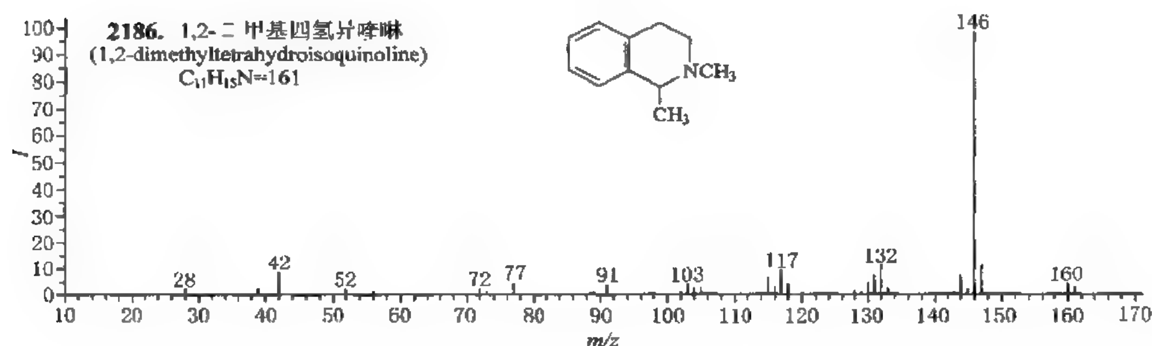

2184. 托包亭
(talbotine)
C21H24O4N2=368
CH3OOC
HO
H
O
NH
N
m/z
I

# 第五节　四氢异喹啉生物碱类

## 一、简单取代的四氢异喹啉生物碱类

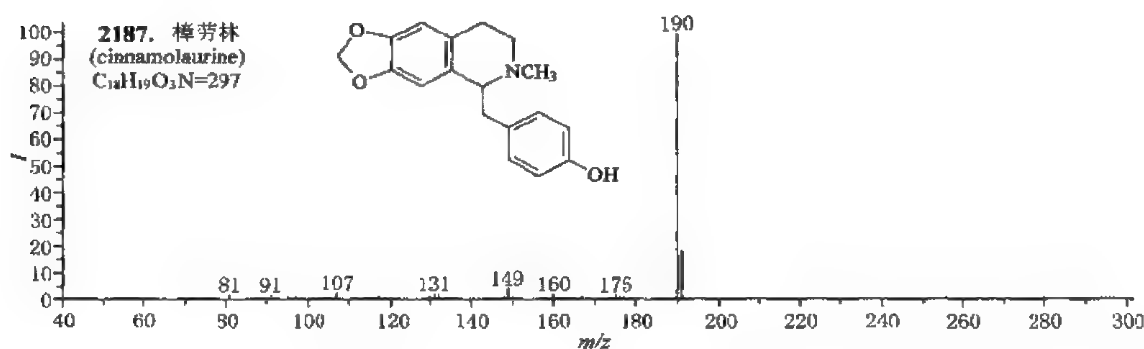
这类生物碱（2185，2186）的主要裂解是 M—H 和失去 $C_1$-烷基。

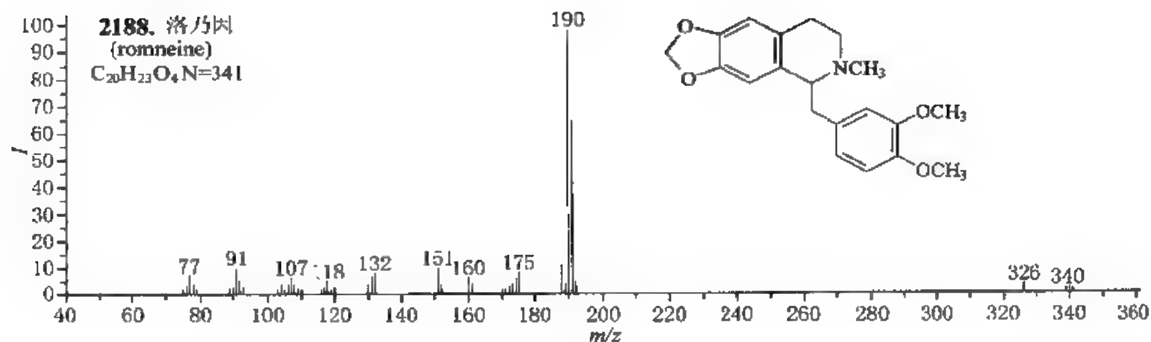



## 二、苄基四氢异喹啉生物碱类

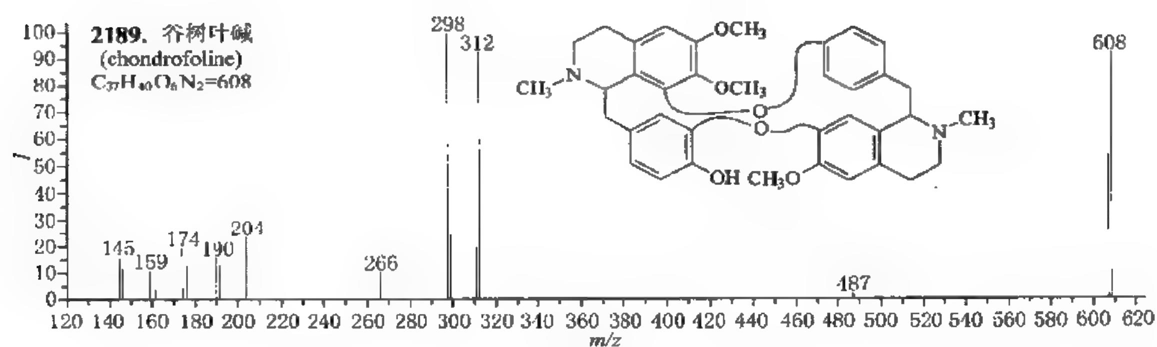
这类生物碱（2187，2188）的主要裂解是进行 C—N 系统的 $\alpha$-裂解和两个苄基裂解，产物是很强的含四氢异喹啉部分的离子和弱的取代苄基离子，两个离子互补。

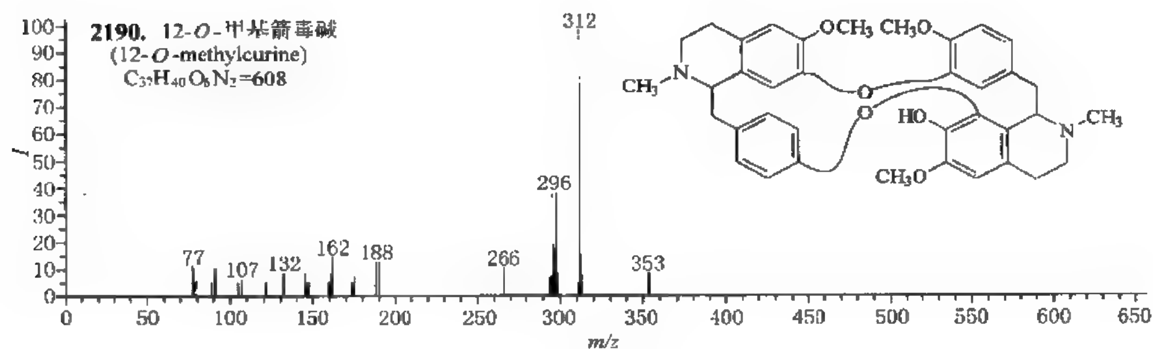


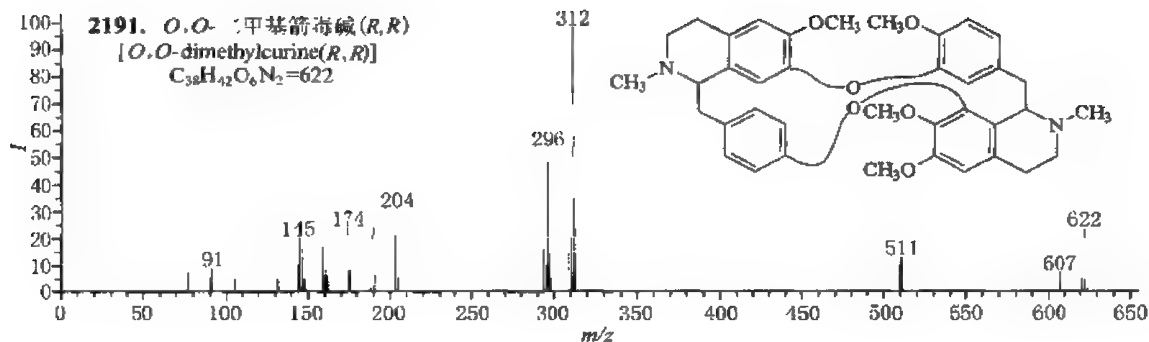



## 三、双苄基四氢异喹啉生物碱类

这里收载的只是3个头对尾相互连接的例子（2189～2191），这类生物碱的裂解都主要是进行双苄基裂解并再转移一个氢原子。若裂解出的两部分取代基相同，则只出现一个强的碎片离子；若两部分的取代基不相同，则出现两个强的碎片离子。

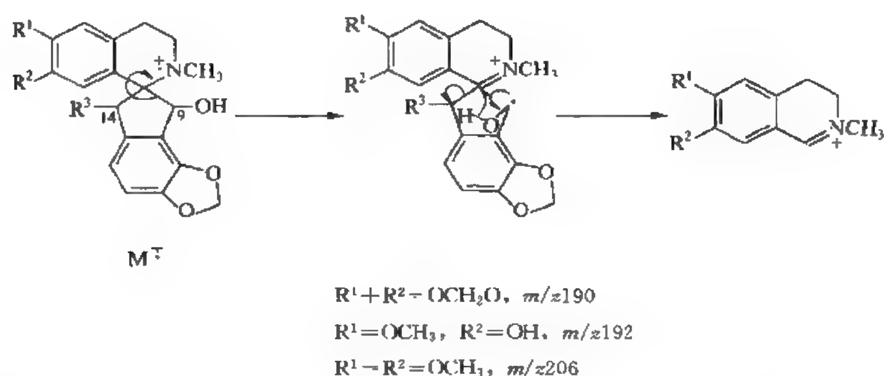


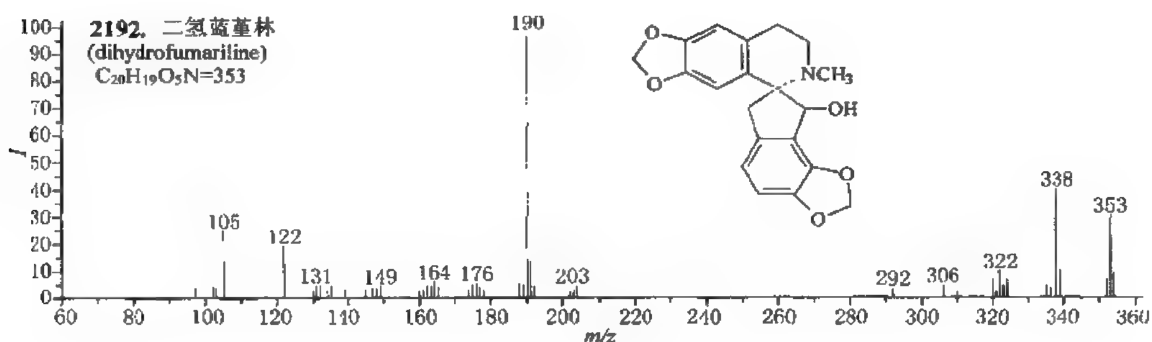


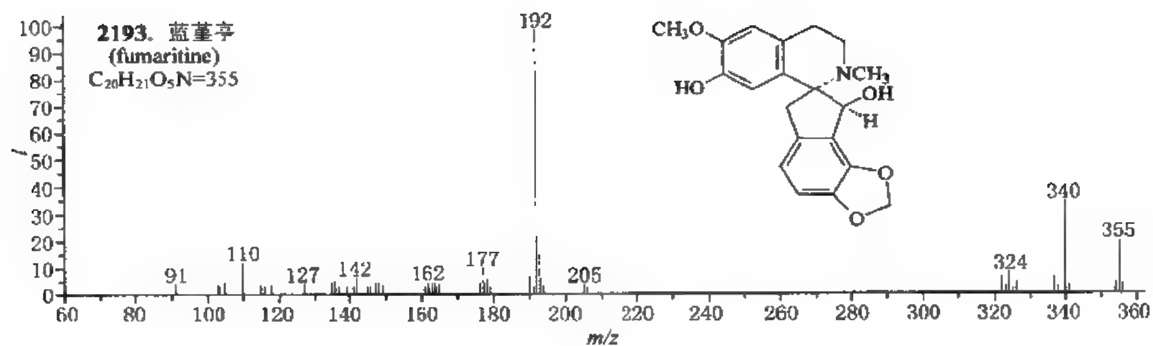

## 四、螺苄四氢异喹啉生物碱类

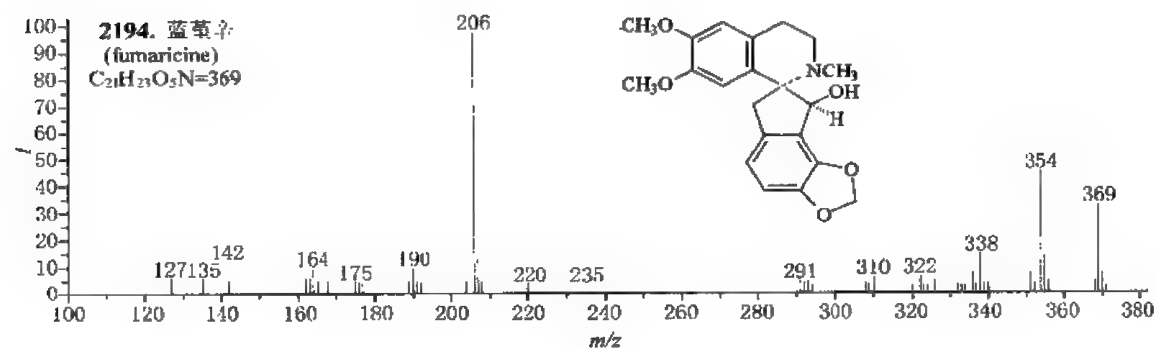
（1）9-羟基螺苄四氢异喹啉生物碱类（2192～2194）的主要裂解是螺五元环的双 $\alpha$-裂解，同时转移羟基上的氢原子，生成含四氢异喹啉环的离子：

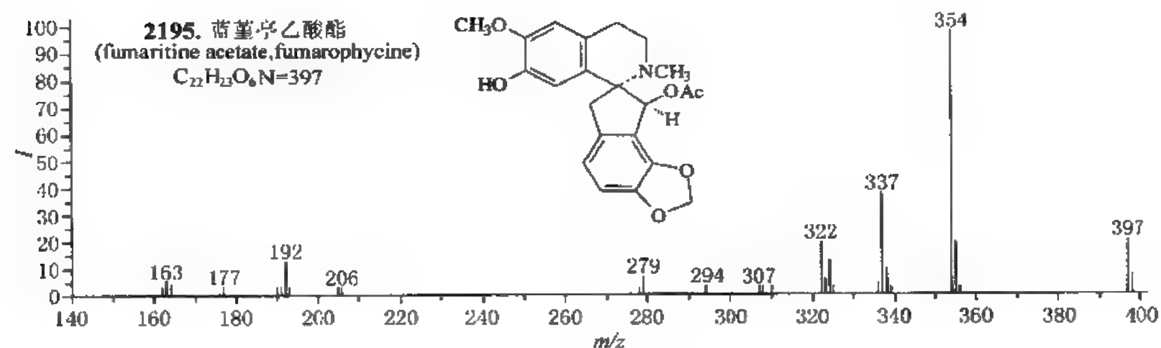


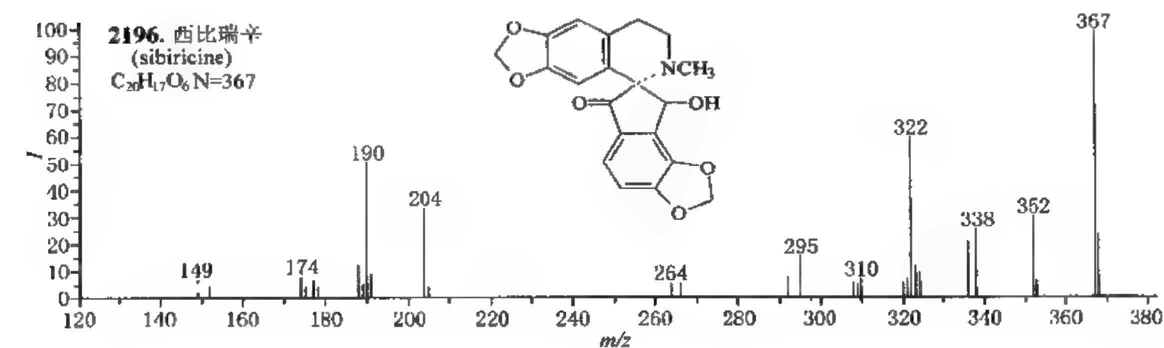

$C_9$-乙酰氧基化合物（2195）也有上述离子，但 M－$COCH_3$ 离子为基峰。$C_{14}$再多一羰基（$R^3$=O）的化合物（2196），仍有上述离子。$C_9$、$C_{14}$二羟基化合物（2197）除有上述离子外，尚有 M－$H_2O$ 及 M－$H_2O$－CHO 的强峰。

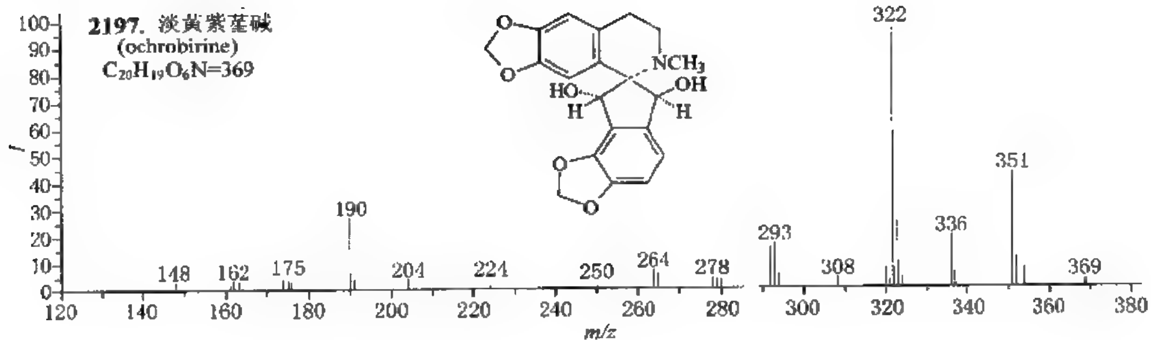



2193. 蓝堇辛
(fumaritine)
$C_{20}H_{21}O_5N$=355
m/z


2194. 蓝堇辛
(fumaricine)
$C_{21}H_{23}O_5N$=369
m/z

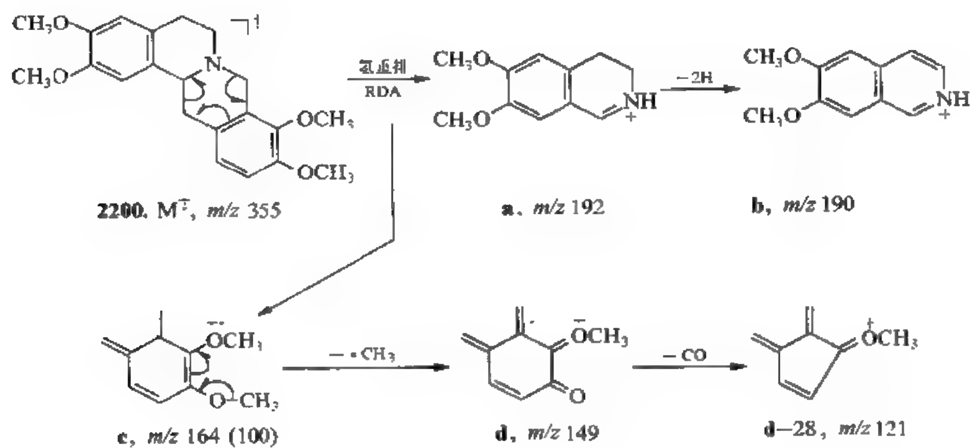

2195. 蓝堇辛乙酸酯
(fumaritine acetate,fumarophycine)
$C_{22}H_{23}O_6N$=397
m/z

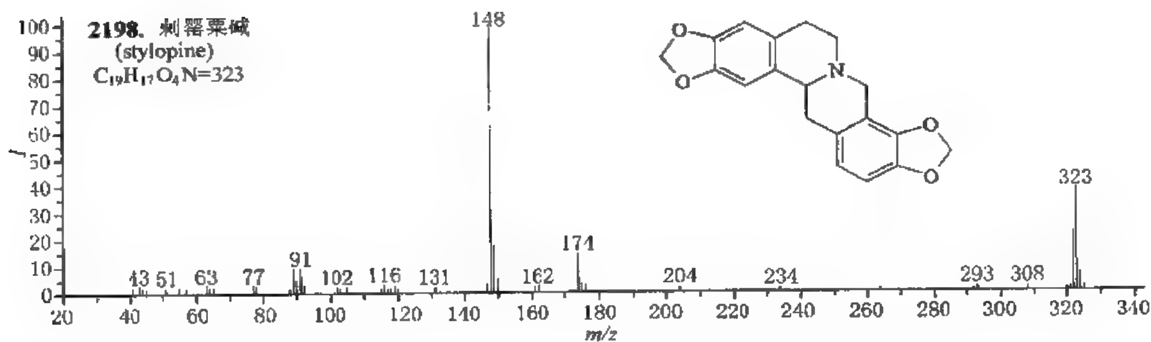

2196. 西比瑞辛
(sibiricine)
$C_{20}H_{17}O_6N$=367
m/z

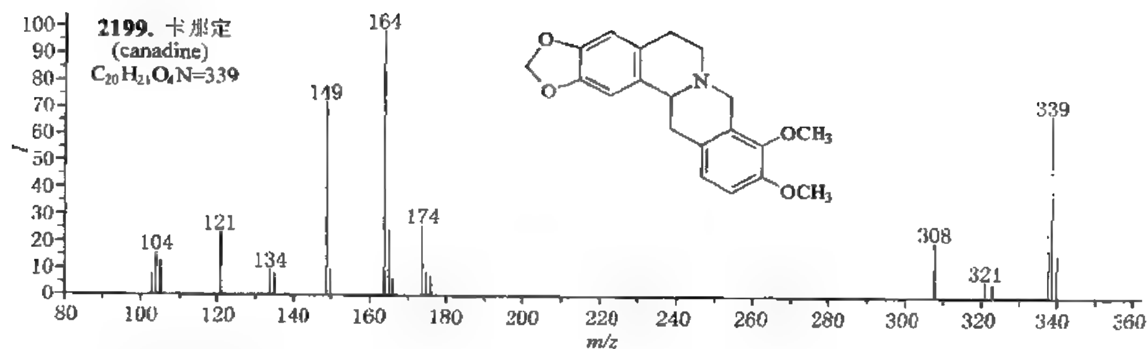


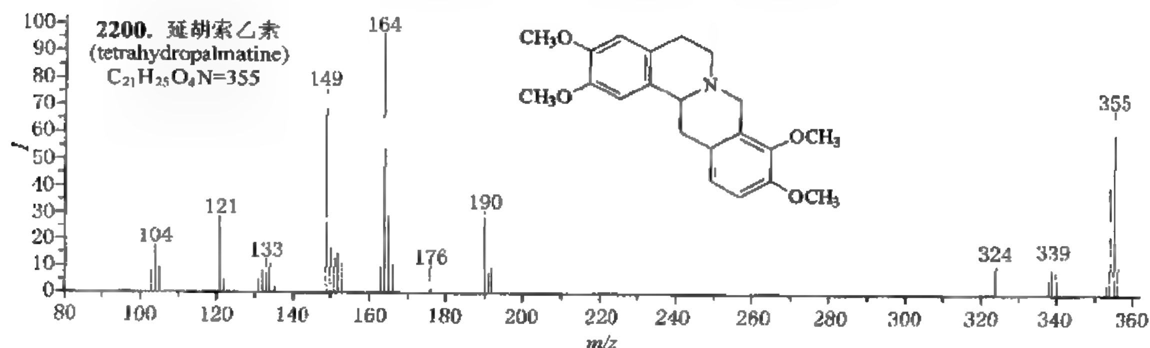

## 五、四氢原小檗碱生物碱类

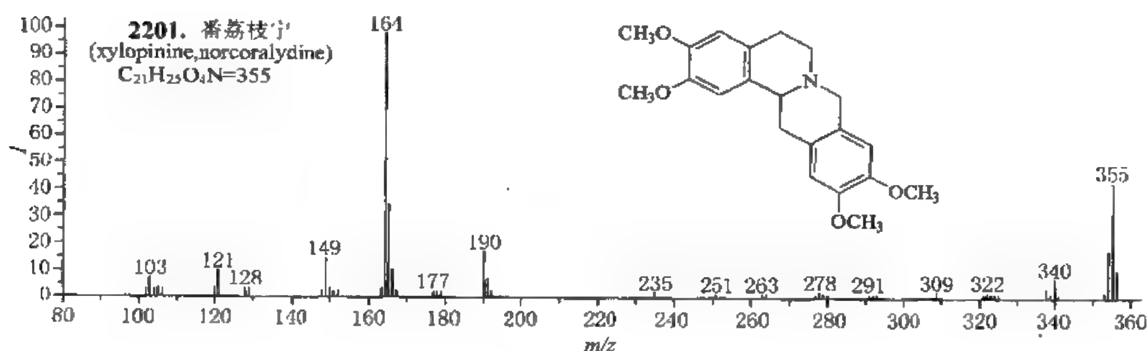
这类生物碱（2198～2201）的主要裂解是C环的RDA裂解，生成a、b、c、d四个主要离子，以延胡素乙素（2200）为例，裂解如下：



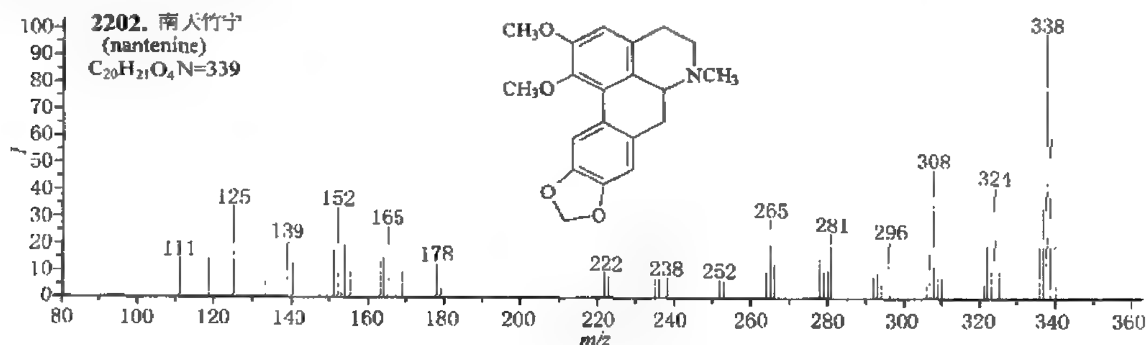


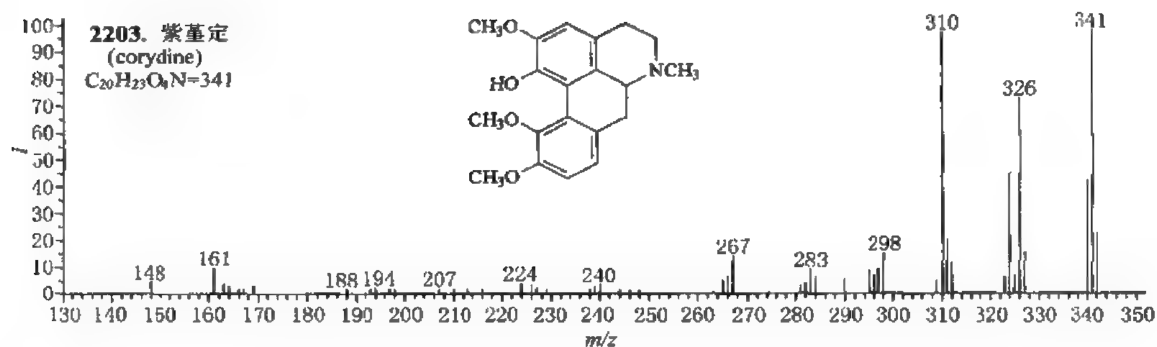



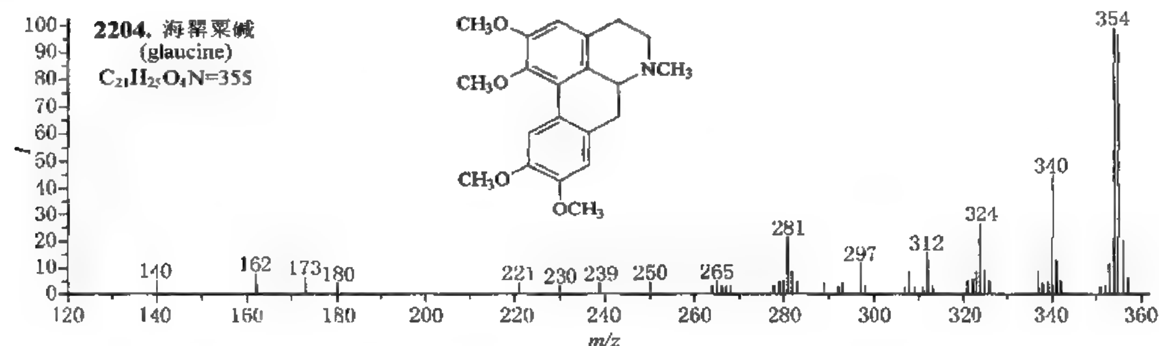




## 六、阿朴啡生物碱类

这类生物碱（2202～2204）的主要裂解是功能基的裂解，例如 M—H，M—$CH_3$ 和 M—$OCH_3$，另外有 B 环的 RDA 裂解，失去的是 $CH_2$═$NCH_3$，得 M—43 离子，继续的裂解也是失甲基和甲氧基，即有 M—$CH_2NCH_3$—$CH_3$ 和 M—$CH_2NCH_3$—$OCH_3$ 等。

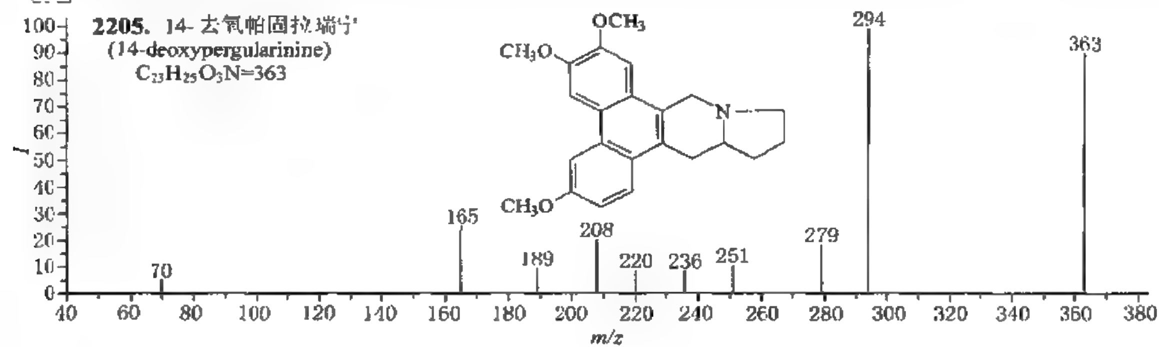


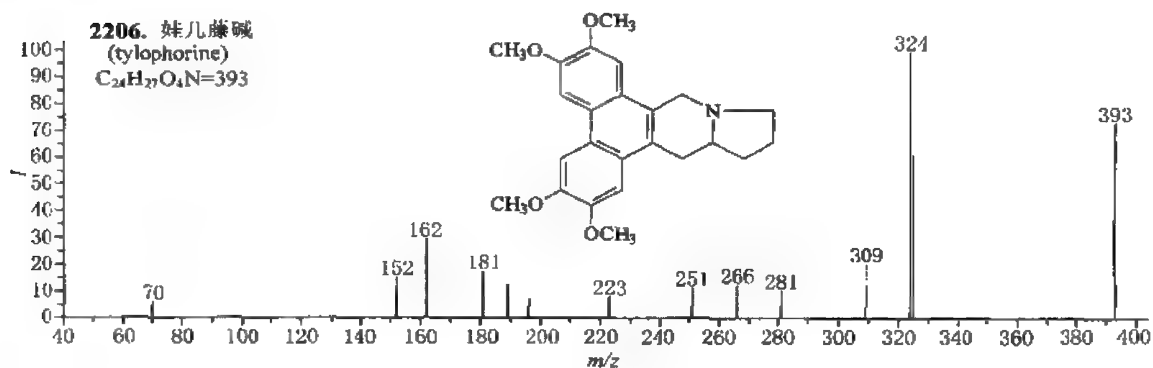



## 七、娃儿藤碱类

这类生物碱（2205，2206）也可归于四氢异喹啉类中，其主要裂解是D环的RDA裂解失去 N ，得M－69离子，其他裂解是M－69离子再失去功能基的裂解。

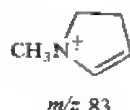


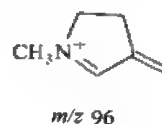



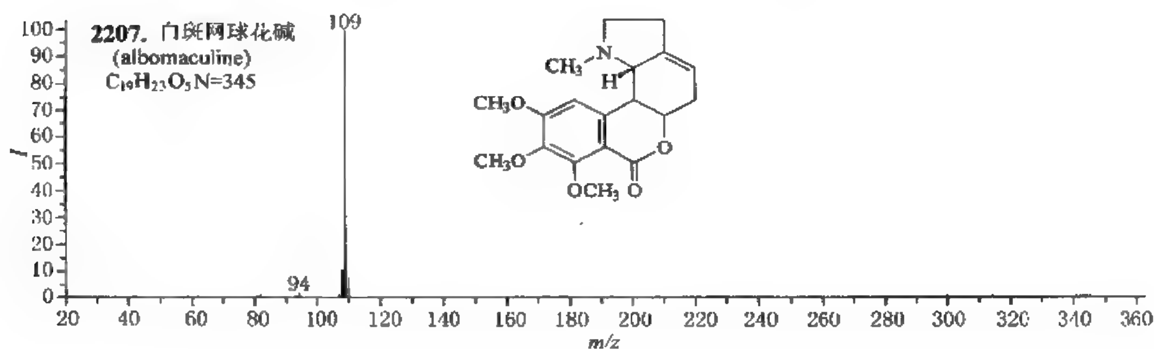
# 第六节 其他生物碱类

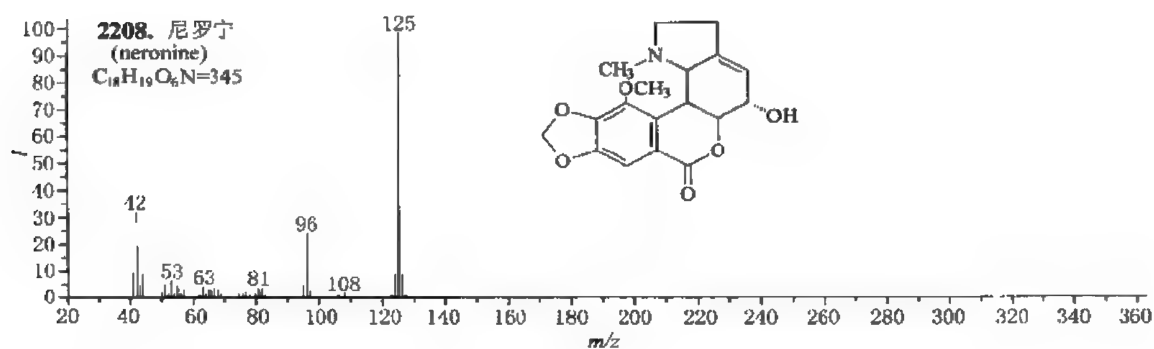
## 一、小星蒜碱生物碱类

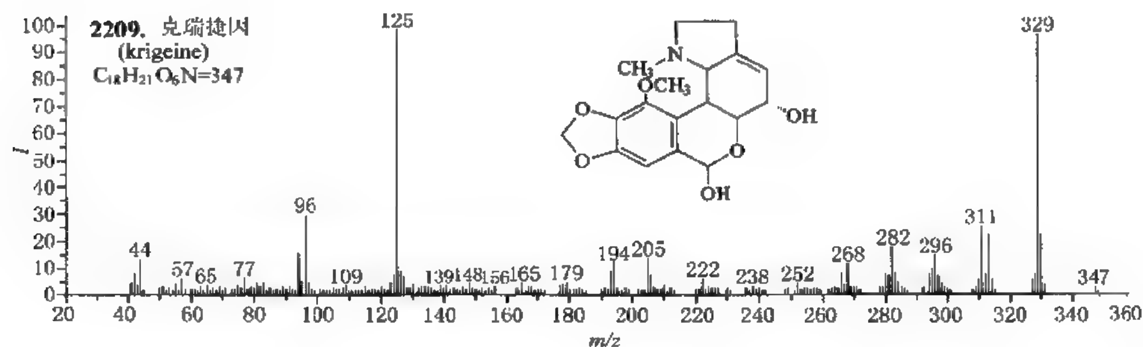
小星蒜碱类化合物（2207～2210）中，凡 $C_4$、$C_5$ 有双键者，C 环均能进行强烈的 RDA 裂解，生成含有四氢吡咯环的基峰离子，或为 $m/z$ 109，或为 $m/z$ 125（$C_6$ 有羟基取代时）；$C_4$、$C_5$ 无双键者，主要有两个重要离子，它们都来自甲基四氢吡咯环：

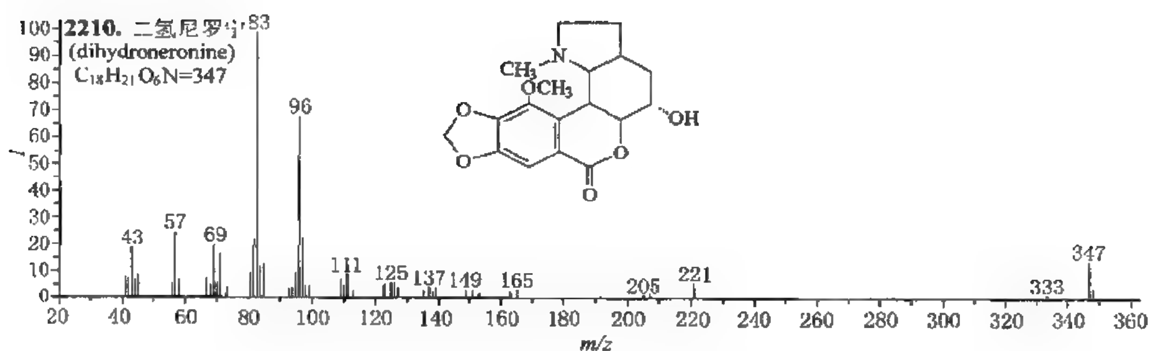


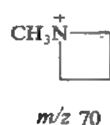



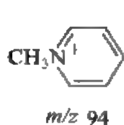



## 二、吗啡烷生物碱类

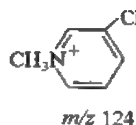
这类生物碱（2211～2227）由于结构比较紧凑坚固，因而大多数的分子离子为基峰，裂解较少且规律性不明显，基本上缺乏特征性离子，有些化合物出现了几个共同性离子，其结构摘录如下：



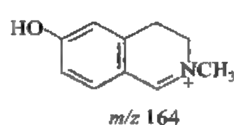
*m/z* 70



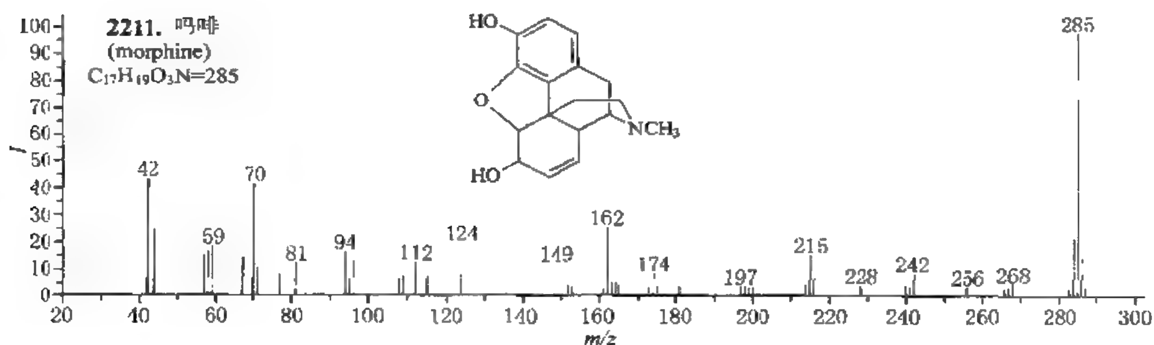
*m/z* 94

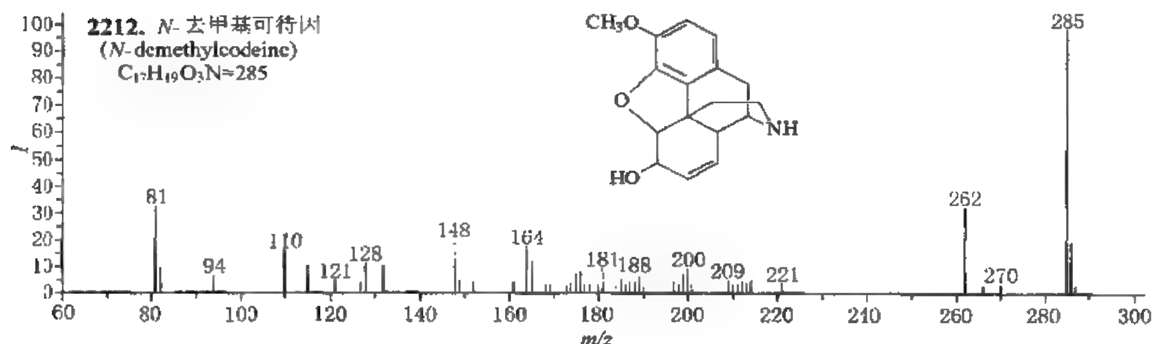


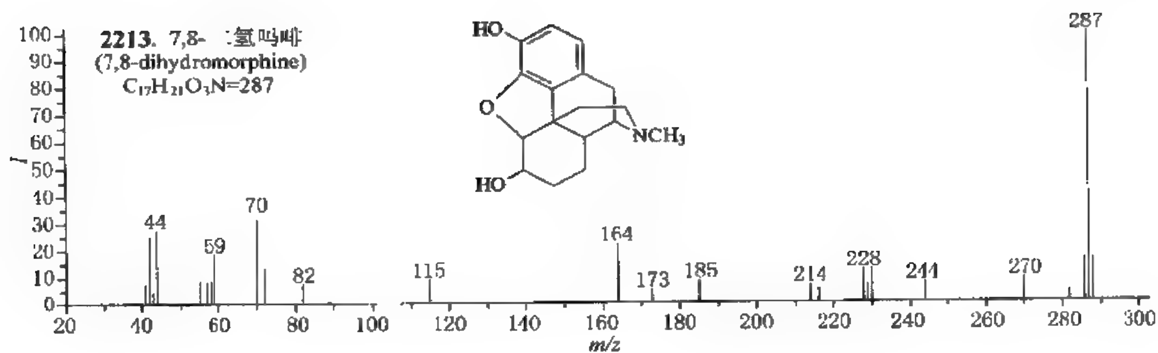
*m/z* 124

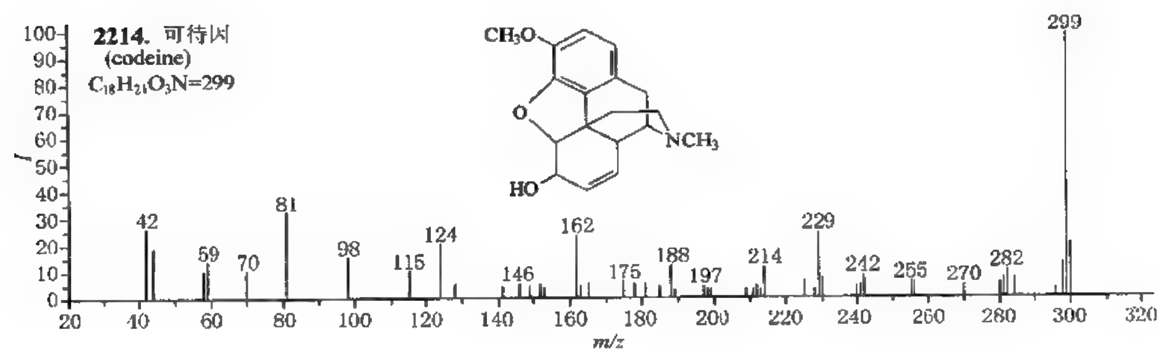


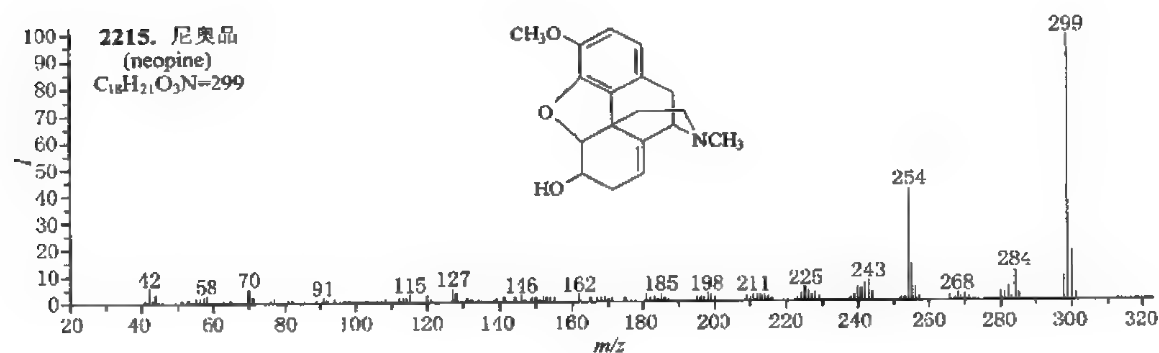
*m/z* 164

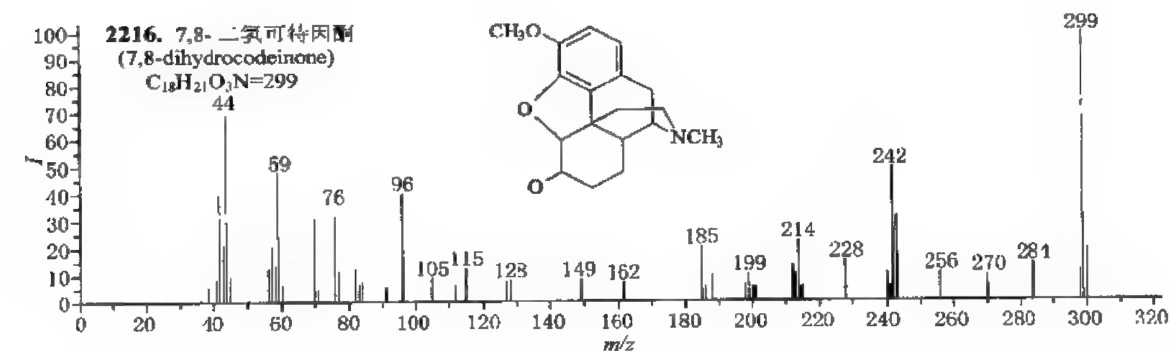


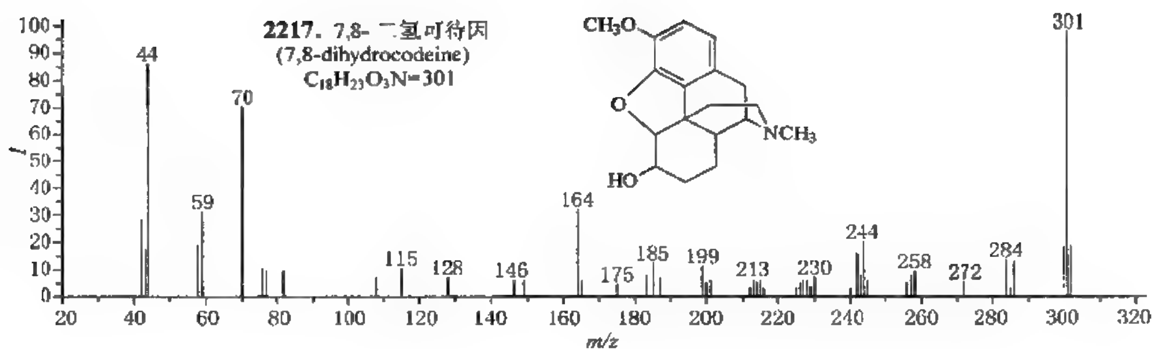



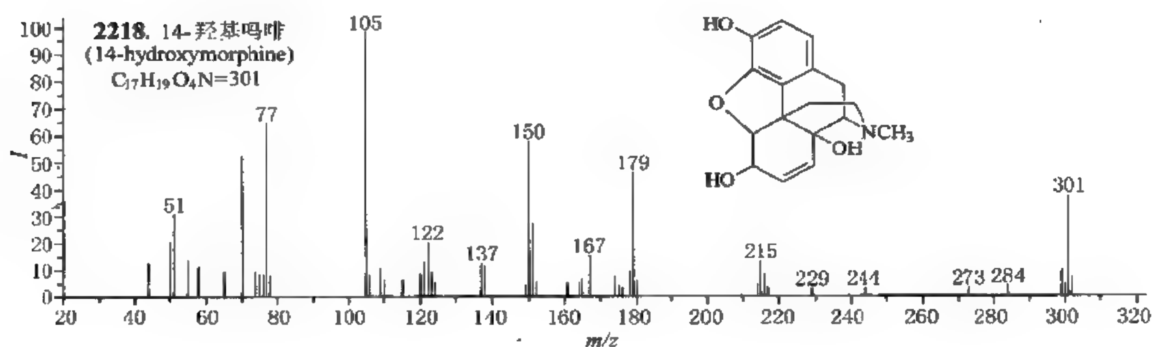

2213. 7,8-二氢吗啡
(7,8-dihydromorphine)
C17H21O3N=287
HO
O
NCH3
HO
I
m/z
287
44
59
70
82
115
164
173
185
214
228
241
270

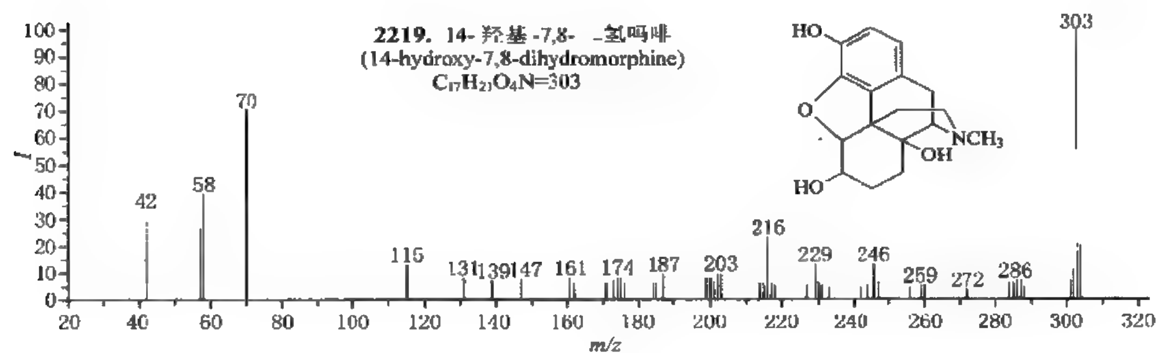

2214. 可待因
(codeine)
C18H21O3N=299
CH3O
O
NCH3
HO
I
m/z
299
42
59
70
81
98
115
124
146
162
175
188
197
214
229
242
255
270
282

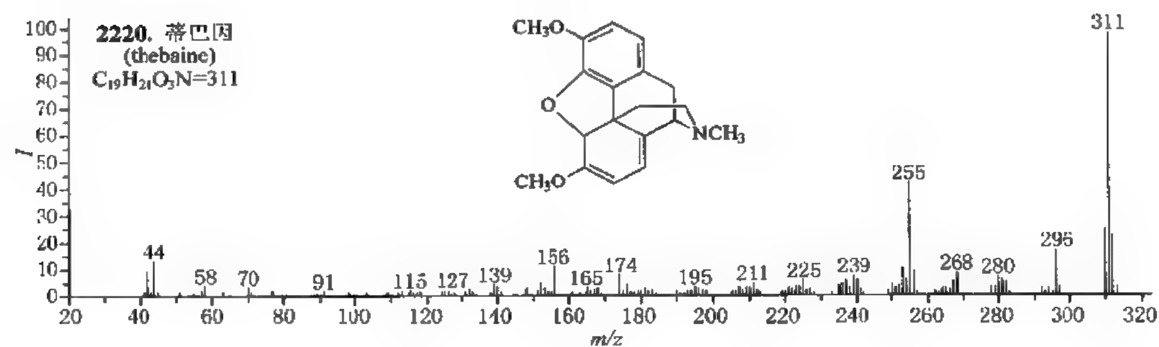

2215. 尼奥品
(neopine)
C18H21O3N=299
CH3O
O
NCH3
HO
I
m/z
299
254
42
58
70
91
115
127
146
162
185
198
211
225
243
268
284

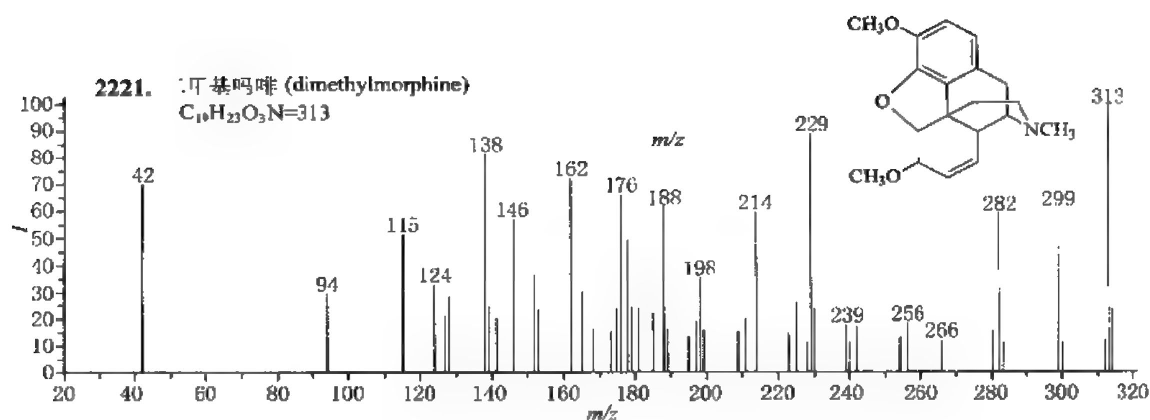

2216. 7,8-二氢可待因酮
(7,8-dihydrocodeinone)
C18H21O3N=299
CH3O
O
NCH3
O
I
m/z
299
44
59
76
96
105
115
128
149
162
185
199
214
228
242
256
270
281


2217. 7,8-二氢可待因
(7,8-dihydrocodeine)
$C_{18}H_{23}O_3N$=301
$CH_3O$
O
HO
$NCH_3$
44
59
70
115
128
146
164
175
185
199
213
230
244
258
272
284
301
I
m/z

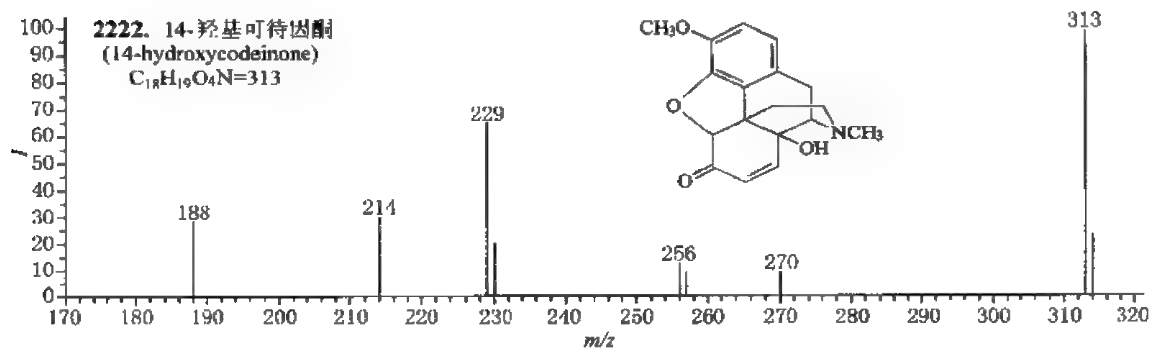

2218. 14-羟基吗啡
(14-hydroxymorphine)
$C_{17}H_{19}O_4N$=301
HO
O
HO
OH
$NCH_3$
51
77
105
122
137
150
167
179
215
229
244
273
284
301
I
m/z


2219. 14-羟基-7,8-二氢吗啡
(14-hydroxy-7,8-dihydromorphine)
$C_{17}H_{21}O_4N$=303
HO
O
HO
OH
$NCH_3$
42
58
70
115
131
139
147
161
174
187
203
216
229
246
259
272
286
303
I
m/z

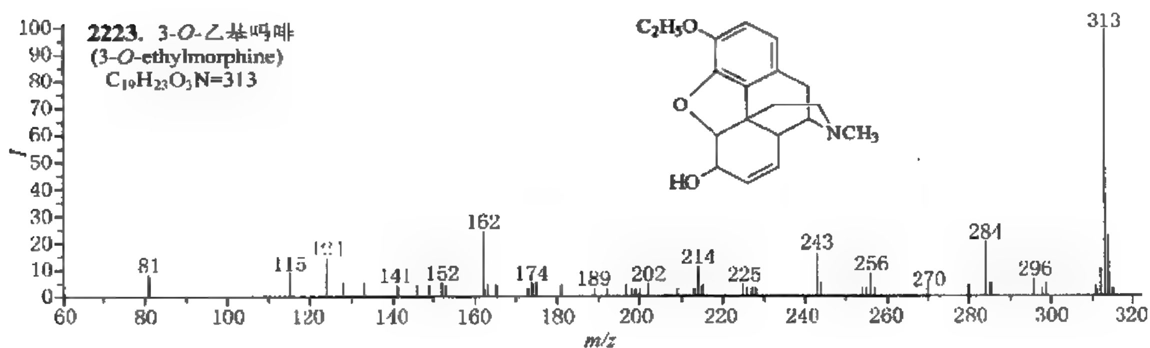

2220. 蒂巴因
(thebaine)
$C_{19}H_{21}O_3N$=311
$CH_3O$
O
$CH_3O$
$NCH_3$
44
58
70
91
115
127
139
156
165
174
195
211
225
239
255
268
280
296
311
I
m/z



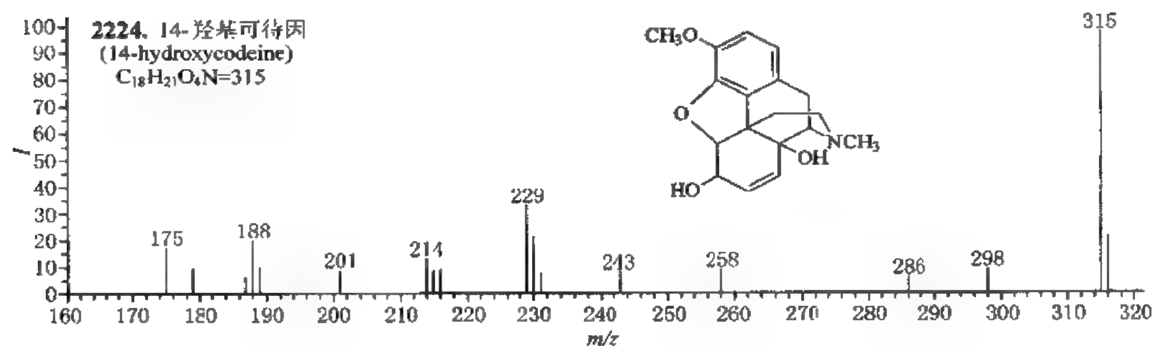
2221. 二甲基吗啡 (dimethylmorphine)
$C_{19}H_{23}O_3N$=313
$CH_3O$
O
$NCH_3$
$CH_3O$
42
94
115
124
138
146
162
176
188
198
214
229
239
256
266
282
299
313
m/z
I

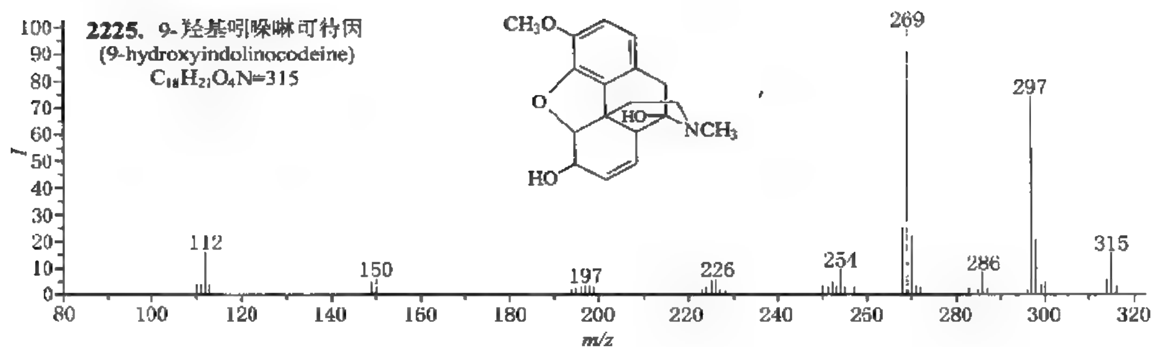
2222. 14-羟基可待因酮
(14-hydroxycodeinone)
$C_{18}H_{19}O_4N$=313
$CH_3O$
O
$NCH_3$
OH
O
188
214
229
256
270
313
m/z
I

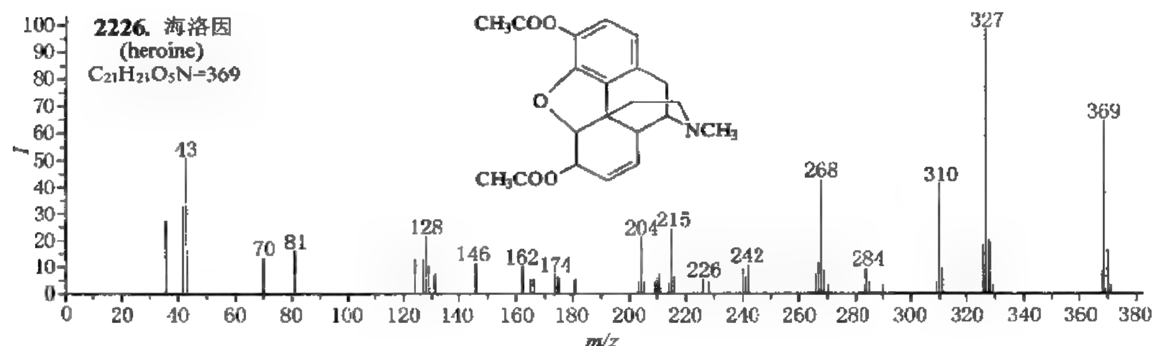



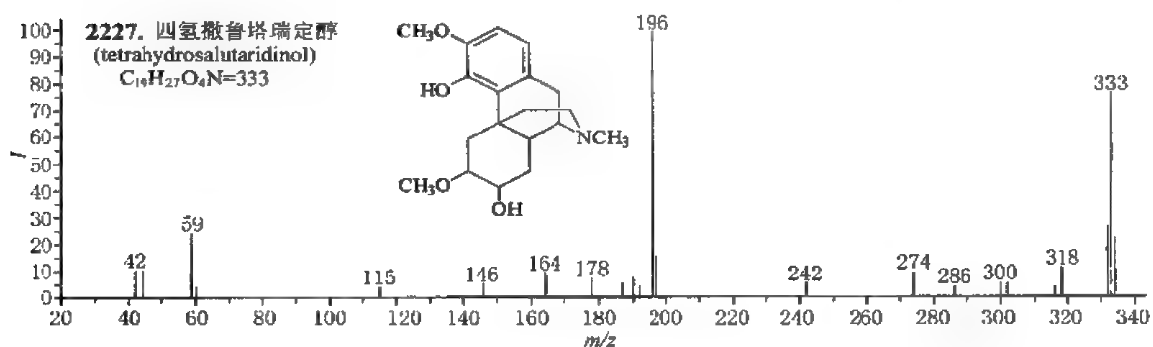
2223. 3-*O*-乙基吗啡
(3-*O*-ethylmorphine)
$C_{19}H_{23}O_3N$=313
$C_2H_5O$
O
$NCH_3$
HO
81
115
121
141
152
162
174
189
202
214
225
243
256
270
284
296
313
m/z
I

2224. 14-羟基可待因
(14-hydroxycodeine)
$C_{18}H_{21}O_4N$=315
$CH_3O$
O
$NCH_3$
OH
HO
175
188
201
214
229
243
258
286
298
315
m/z
I

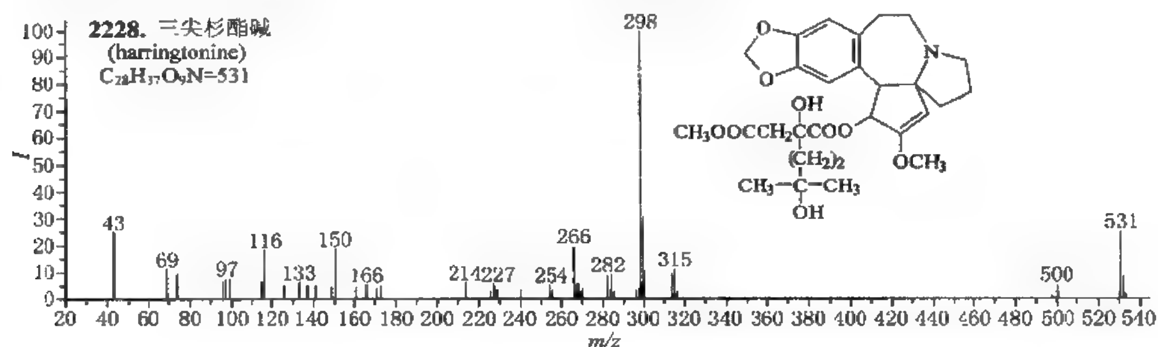


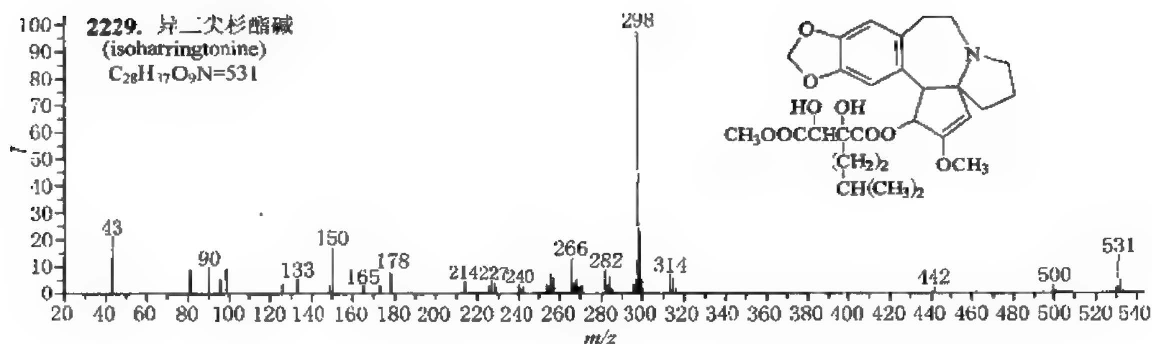



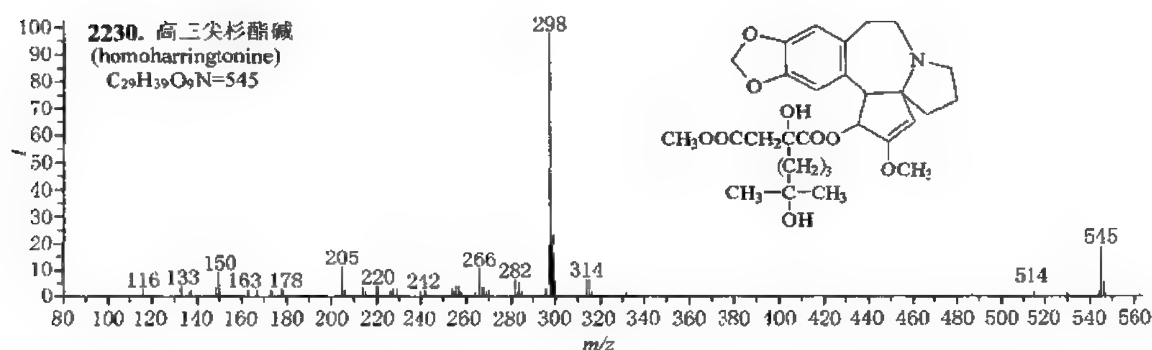




## 三、三尖杉酯碱生物碱类

这类生物碱（2228～2230）由于空间位阻关系，很易失去脂肪性侧链得基峰离子$m/z$ 298，若氮原子旁五元脂环有酰胺性羰基存在时，该离子移位到 $m/z$ 312。





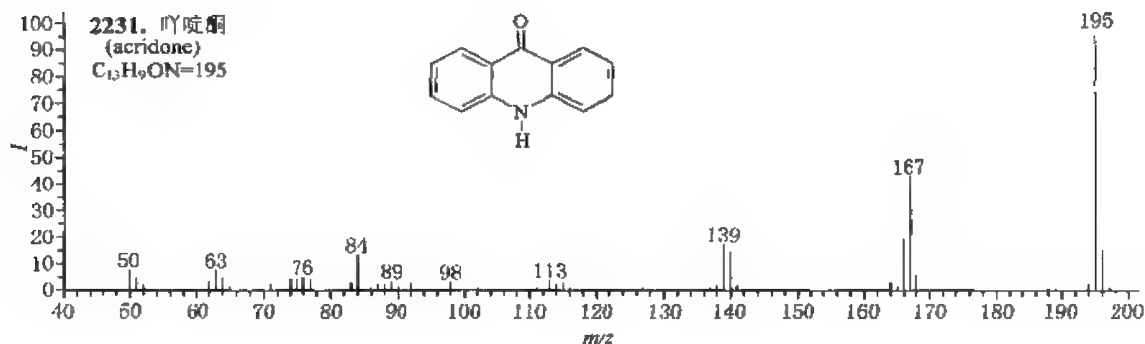



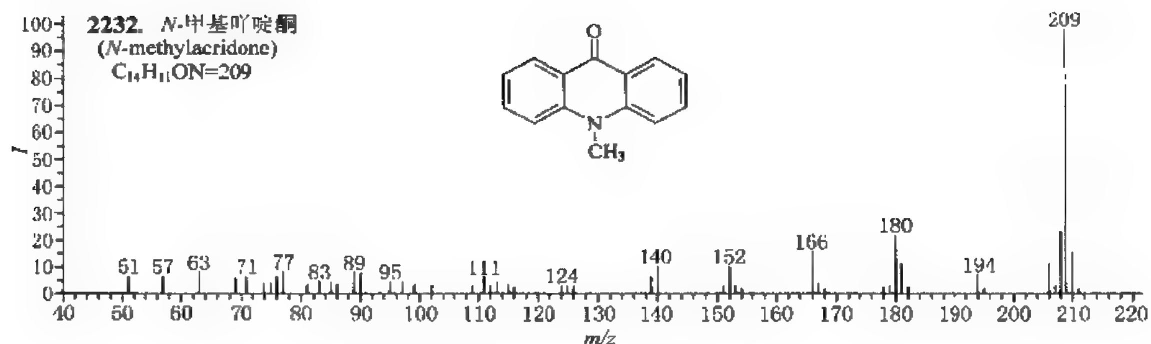

## 四、吖啶酮生物碱类

（1）吖啶酮（2231）本身的裂解是失一氧化碳和失 CHN。

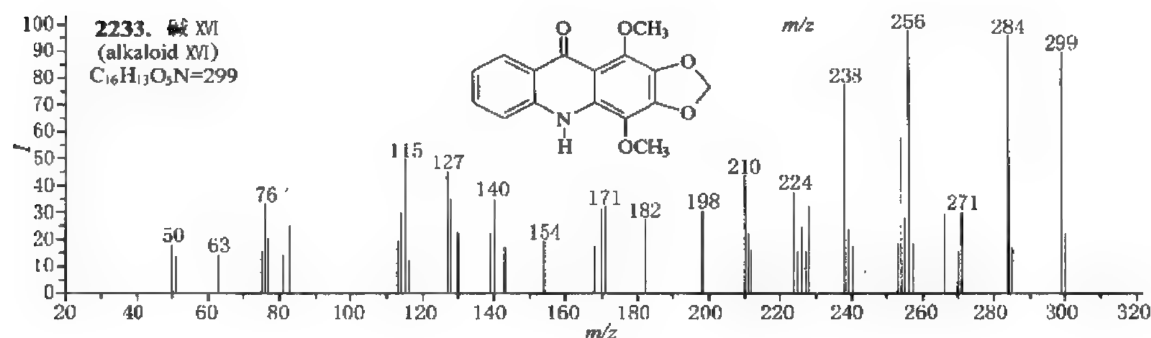
（2）*N*-甲基吖啶酮类（2232，2234～2243）能失甲基，也能失一氧化碳和 CHN。

（3）甲氧基取代的吖啶酮类能失甲基，并继续失去一氧化碳，有亚甲二氧基取代者尚能失去甲醛。

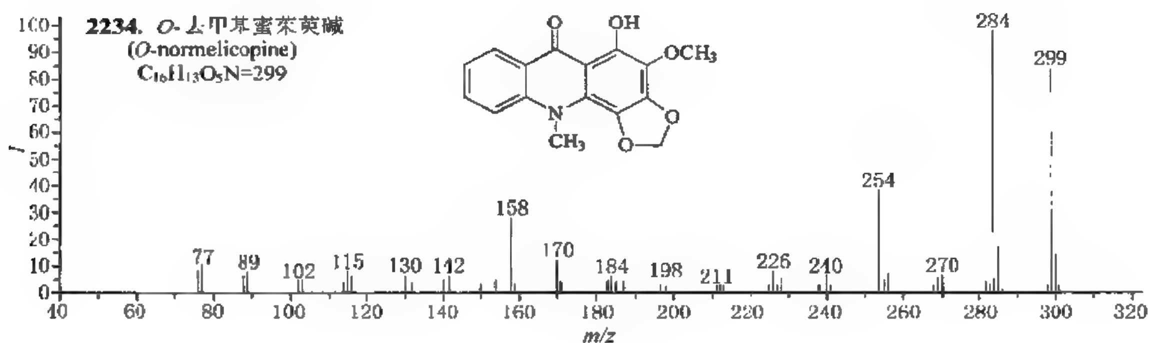




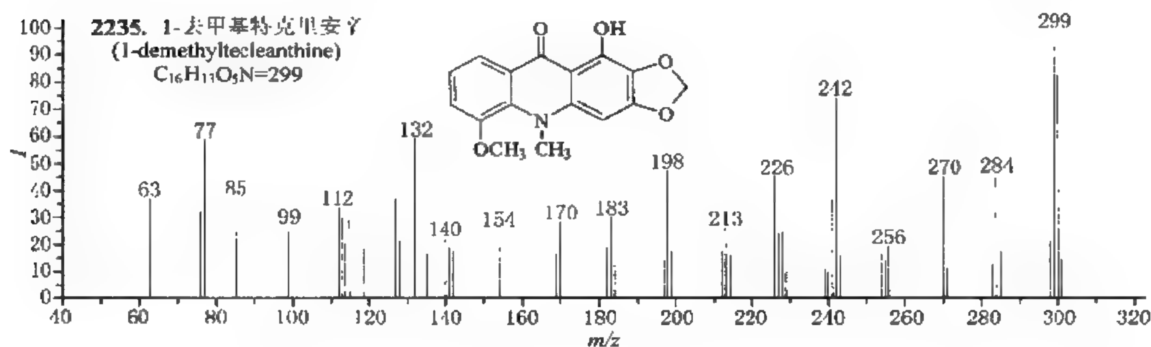
2232. N-甲基吖啶酮
(N-methylacridone)
C14H11ON=209
O
N
CH3
I
m/z
209
180
166
152
140
124
111
95
89
83
77
71
63
57
51
194

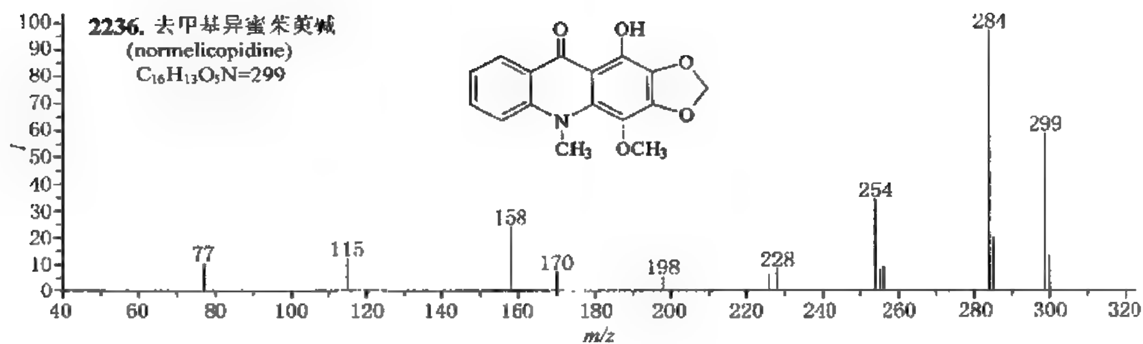
2233. 碱 XVI
(alkaloid XVI)
C16H13O5N=299
O
OCH3
N
H
OCH3
I
m/z
256
284
299
238
115
127
140
210
224
76
171
182
198
154
271
50
63

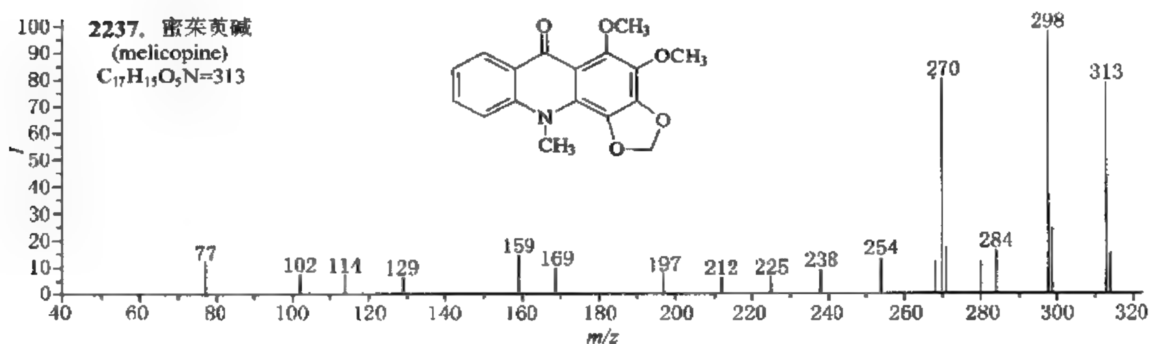
2234. O-去甲基蜜茱萸碱
(O-normelicopine)
C16H13O5N=299
O
OH
OCH3
N
CH3
I
m/z
284
299
254
158
170
77
89
102
115
130
142
184
198
211
226
240
270

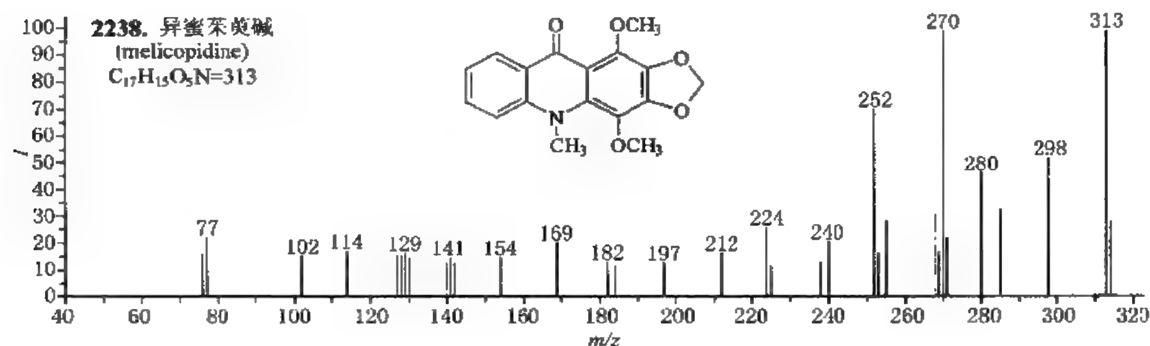
2235. 1-去甲基特克里安宁
(1-demethyltecleanthine)
C16H13O5N=299
O
OH
N
OCH3
CH3
I
m/z
299
242
77
132
198
226
270
284
63
85
112
99
140
154
170
183
213
256



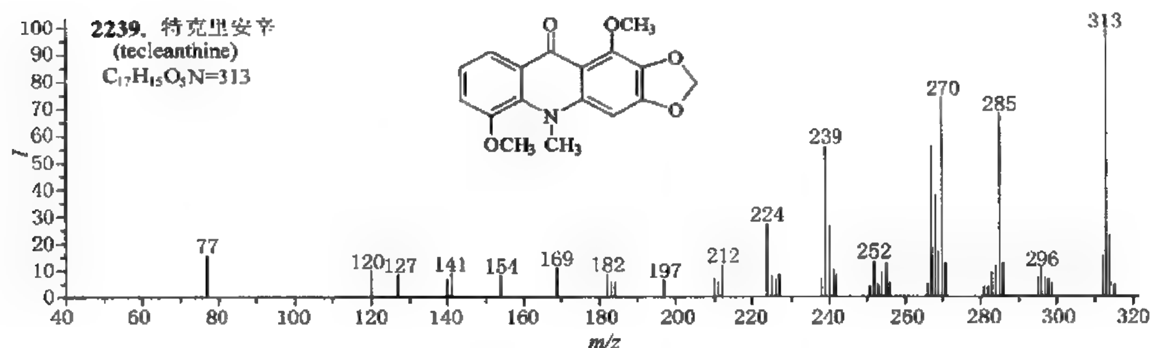
2236. 去甲基异蜜茱萸碱
(normelicopidine)
$C_{16}H_{13}O_5N$=299
OH
O
N
CH₃
OCH₃
284
299
254
158
77
115
170
198
228
m/z
I

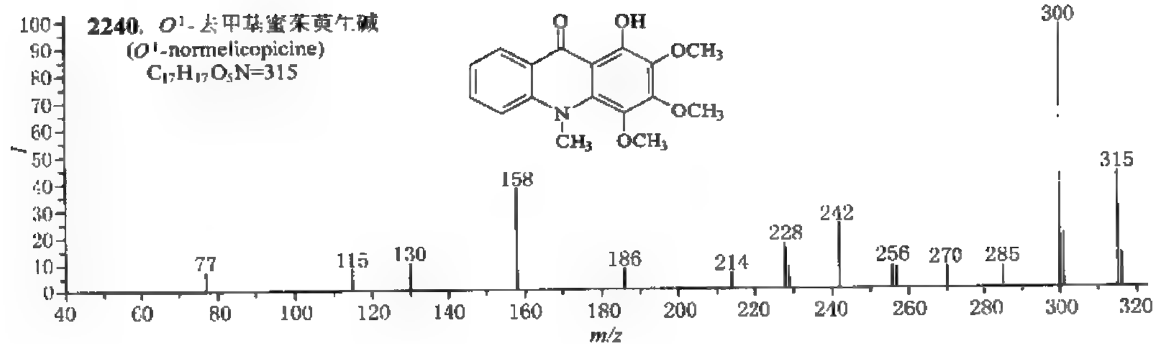
2237. 蜜茱萸碱
(melicopine)
$C_{17}H_{15}O_5N$=313
OCH₃
OCH₃
N
CH₃
298
270
313
77
102
114
129
159
169
197
212
225
238
254
284
m/z
I

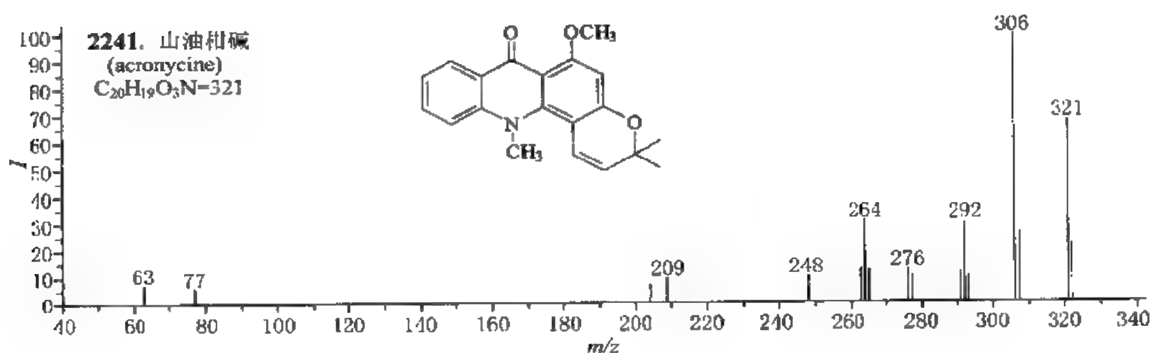
2238. 异蜜茱萸碱
(melicopidine)
$C_{17}H_{15}O_5N$=313
OCH₃
N
CH₃
OCH₃
270
313
252
280
298
77
102
114
129
141
154
169
182
197
212
224
240
m/z
I

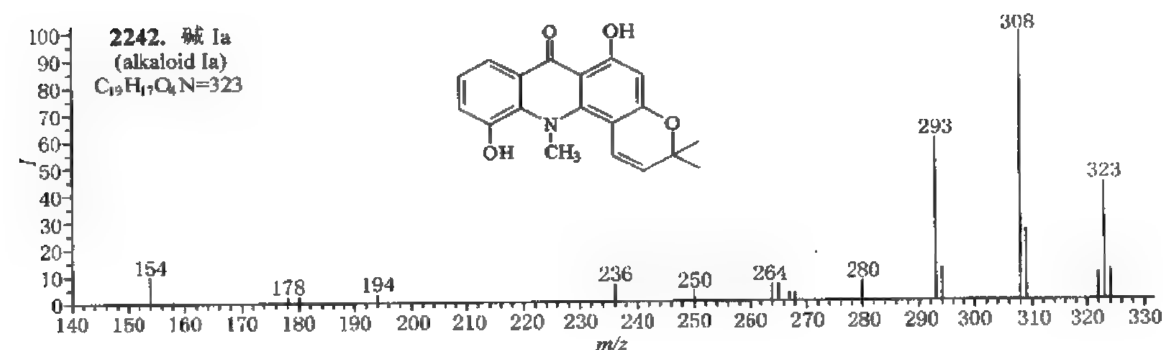
2239. 特克里安辛
(tecleanthine)
$C_{17}H_{15}O_5N$=313
OCH₃
N
OCH₃ CH₃
313
270
285
239
224
252
296
77
120
127
141
154
169
182
197
212
m/z
I



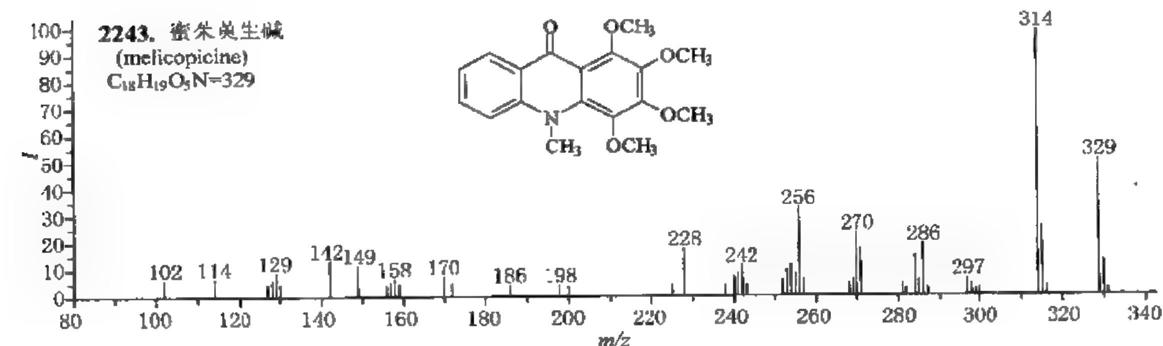
2240. O¹-去甲基蜜茱萸生碱
(O¹-normelicopicine)
C17H17O5N=315
O
OH
OCH3
OCH3
N
CH3
OCH3
300
315
158
242
228
256
270
285
77
115
130
186
214
I
m/z

2241. 山油柑碱
(acronycine)
C20H19O3N=321
O
OCH3
O
N
CH3
306
321
264
292
276
248
209
63
77
I
m/z

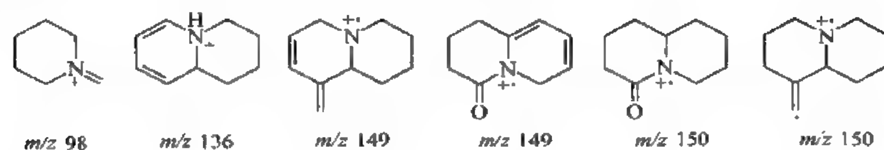
2242. 碱 Ia
(alkaloid Ia)
C19H17O4N=323
O
OH
O
OH
N
CH3
308
293
323
154
178
194
236
250
264
280
I
m/z

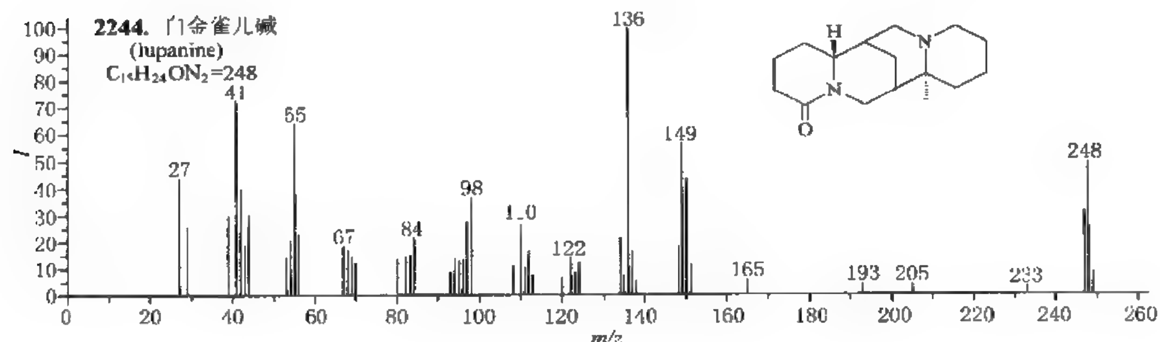



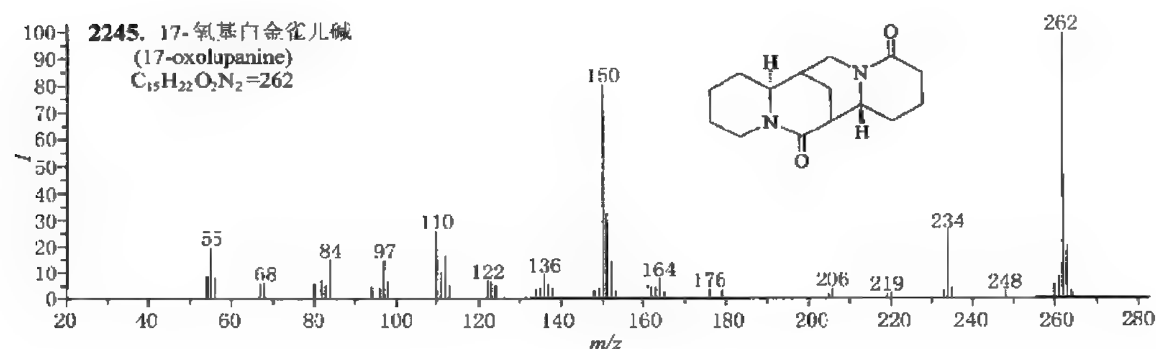
2243. 蜜茱萸生碱
(melicopicine)
C18H19O5N=329
O
OCH3
OCH3
OCH3
N
CH3
OCH3
314
329
256
270
286
297
228
242
102
114
129
142
149
158
170
186
198
I
m/z

## 五、无叶豆碱生物碱类

这类生物碱（2244，2245）的常见碎片离子有：

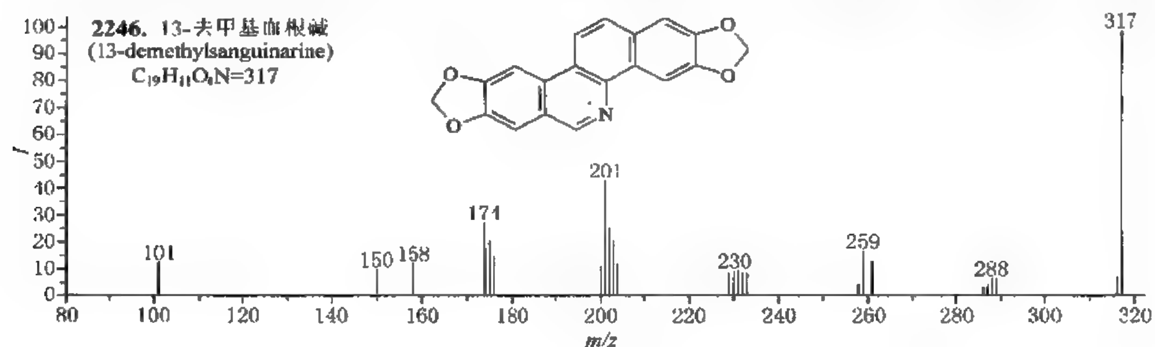


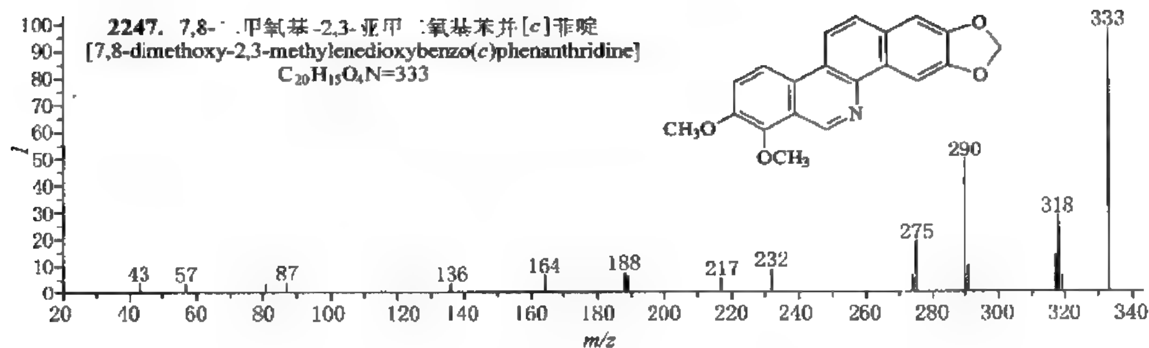




## 六、血根碱生物碱类

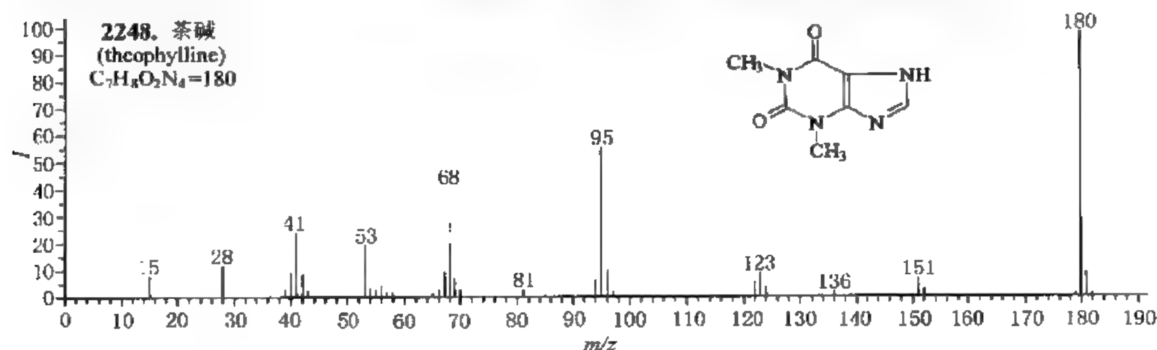
这类生物碱（2246，2247）的分子离子很强，裂解不多，取代多时则主要是失去取代基。

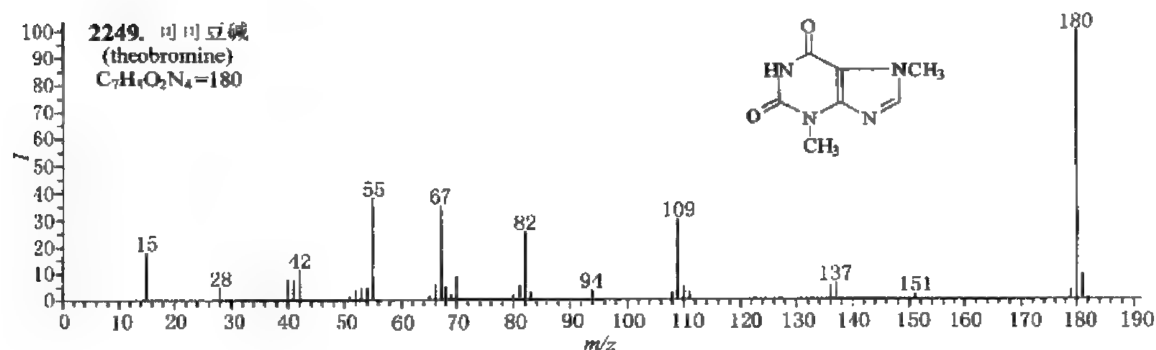


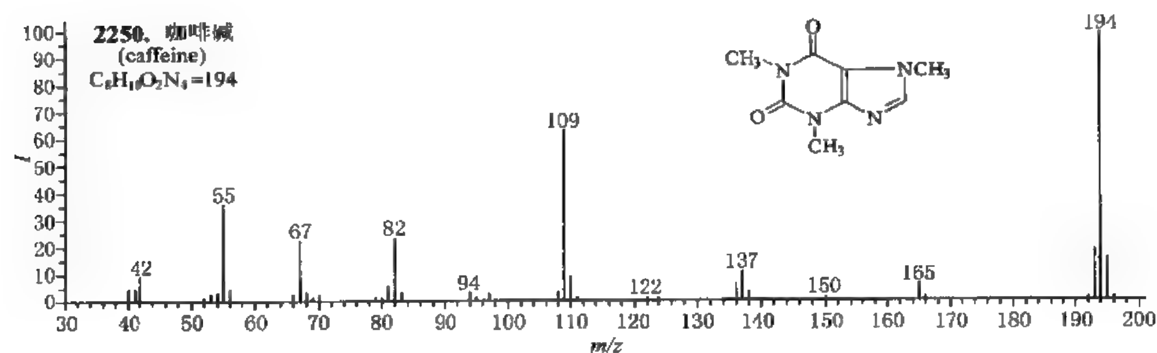



## 七、嘌呤生物碱类

嘌呤生物碱类（2248～2250）虽能进行一些裂解，但缺乏特征性碎片离子。



## 八、甾族生物碱类

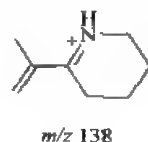
(1) 20-二甲氨基-5α-孕甾烷 (2251) 主要是进行C—N 系统的α-裂解、即 $C_{17}$、$C_{20}$键的裂解产生二甲氨基亚乙基离子 *m/z* 72 (**a**，基峰)。

(2) 3，20-双二甲氨基-5-孕甾烯 (2252) 除上述裂解外，尚增加了离子 *m/z* 84 (**b**)，3，20-双二甲氨基-5α-孕甾烷 (2253) 除此二离子外，又增加了离子 *m/z* 110 (**c**)。3，20-双甲氨基-5-孕甾烯 (2254) 的两个氨基各少 1 个甲基，离子 **a** 和 **b** 移到 *m/z* 58 和 *m/z* 70。

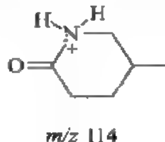
(3) 3α-乙酰氨基-20-乙酰甲氨基-5-孕甾烯 (2255) 的离子 **a** 移到 *m/z* 100，离子 **b** 未出现。另有 $M-CH_3CONH_2-CH_3CONHCH_3$ 及 $\mathbf{a}-CH_2CO$ 的裂解。3，20-双乙酰氨基-18-羟基-5-孕甾烯 (2256) 的离子 **a** 是 *m/z* 86，离子 **b** 未出现，另外出现了 $M-CH_3CONH_2-CH_2O-CH_3CONH_2$ 等离子，失去酰胺都是麦氏重排裂解的结果。

(4) 3，20-双异丙亚氨基-18-羟基-5α-孕甾烷 (2257) 在 $C_{17}$侧链上能进行麦氏重排裂解得离子 *m/z* 85，离子 **a**、**b** 和 **c** 均未出现。高质量端的离子是 $M-CH_3$、$M-CH_2O$ 和 $M-CH_2O-CH_3CHN=C(CH_3)_2$。

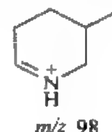
(5) 番茄次碱 (2258) 的离子 *m/z* 138 和 *m/z* 114 是特征性离子，结构如下：




*m/z* 138

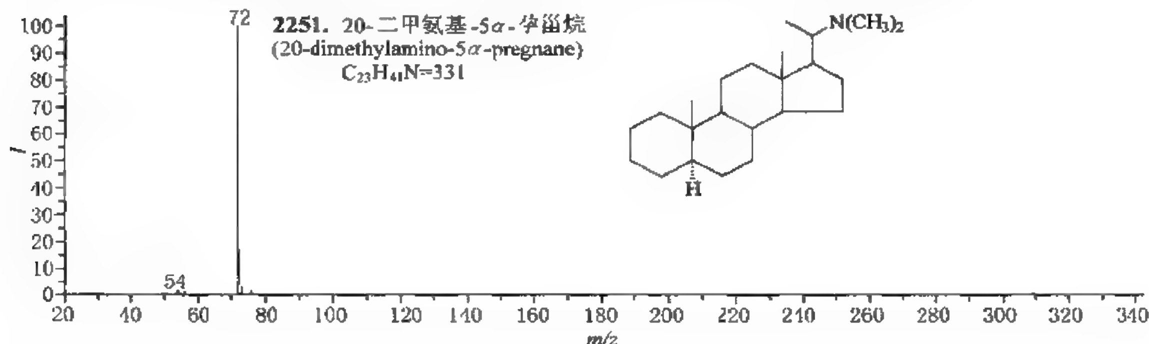



*m/z* 114

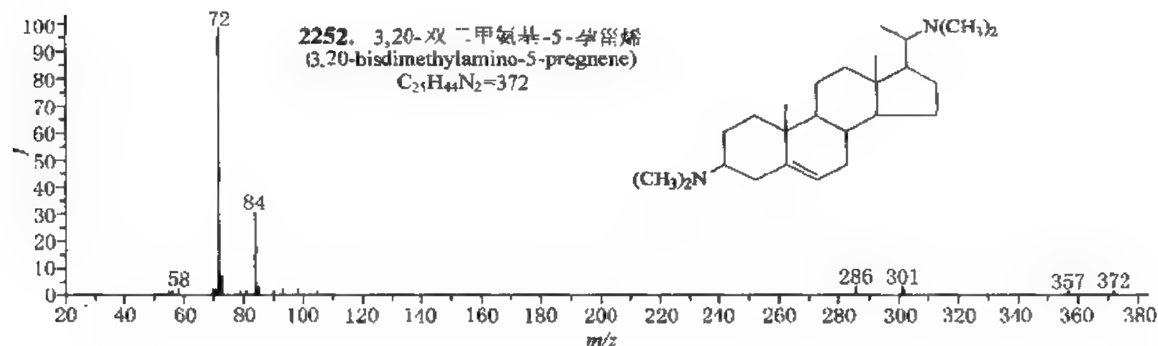



*m/z* 98

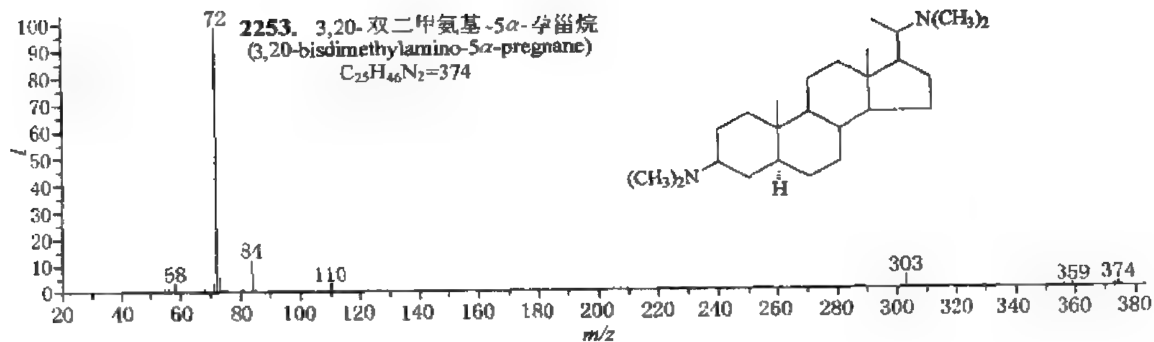
22，*N*-二氢藜芦生碱 (2259) 的基峰是 *m/z* 98，这也是一个特征性离子。



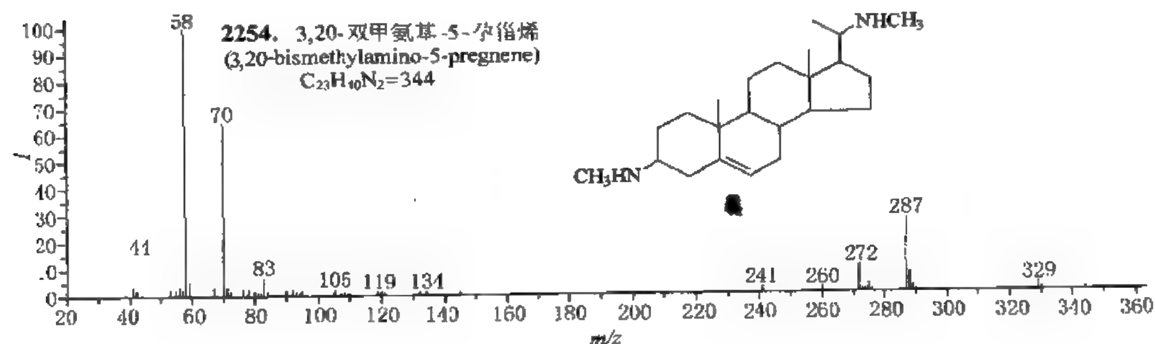

**2251.** 20-二甲氨基-5α-孕甾烷 (20-dimethylamino-5α-pregnane) $C_{23}H_{41}N=331$



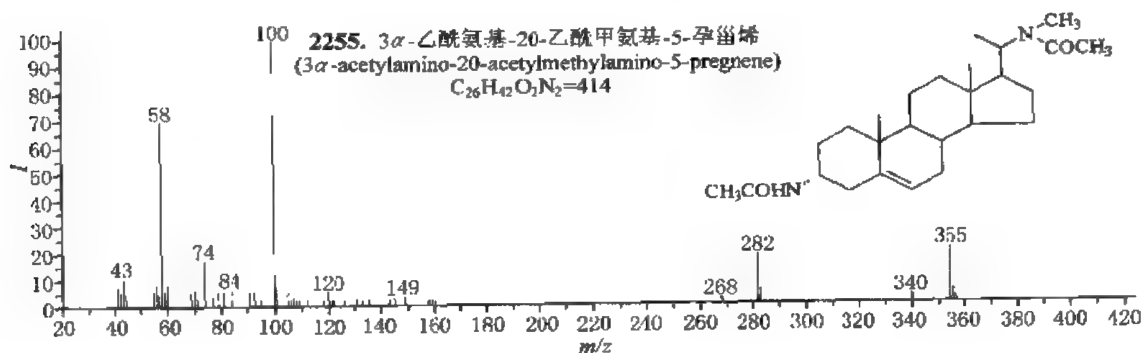

**2252.** 3,20-双二甲氨基-5-孕甾烯 (3,20-bisdimethylamino-5-pregnene) $C_{25}H_{44}N_2=372$



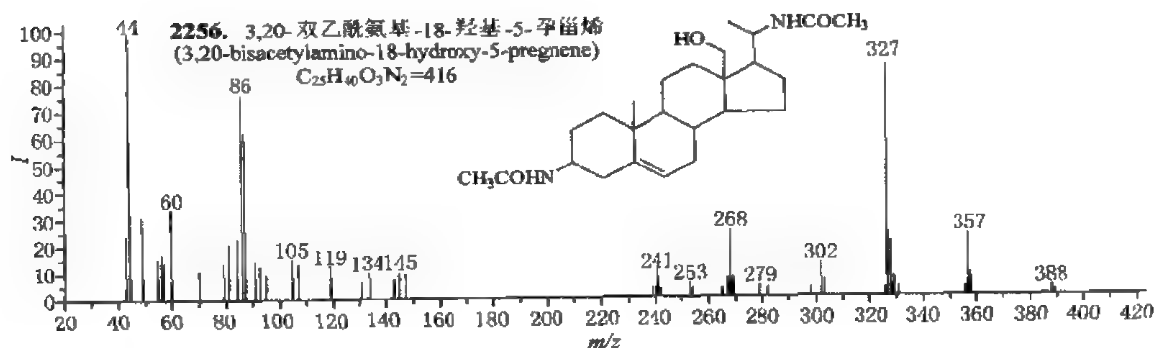
2253. 3,20-双二甲氨基-5α-孕甾烷
(3,20-bisdimethylamino-5α-pregnane)
C25H46N2=374
N(CH3)2
(CH3)2N
H
72
58
84
110
303
359
374
I
m/z

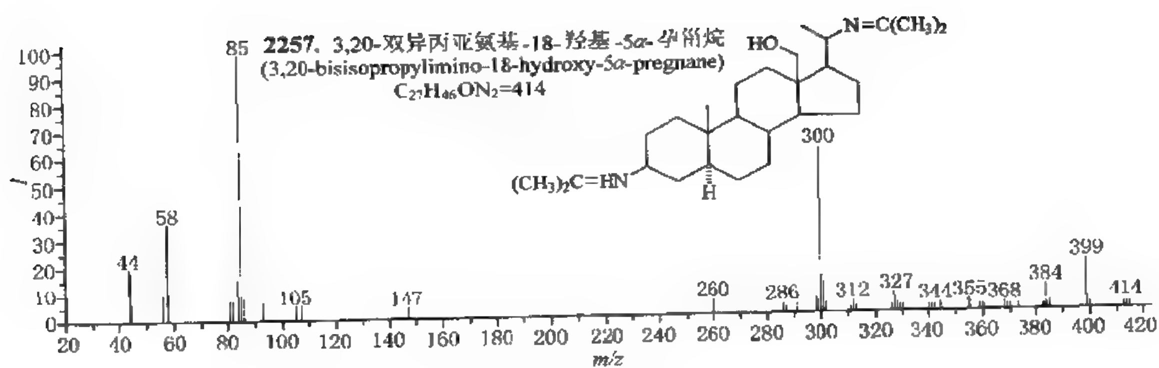
2254. 3,20-双甲氨基-5-孕甾烯
(3,20-bismethylamino-5-pregnene)
C23H40N2=344
NHCH3
CH3HN
58
70
41
83
105
119
134
241
260
272
287
329
I
m/z

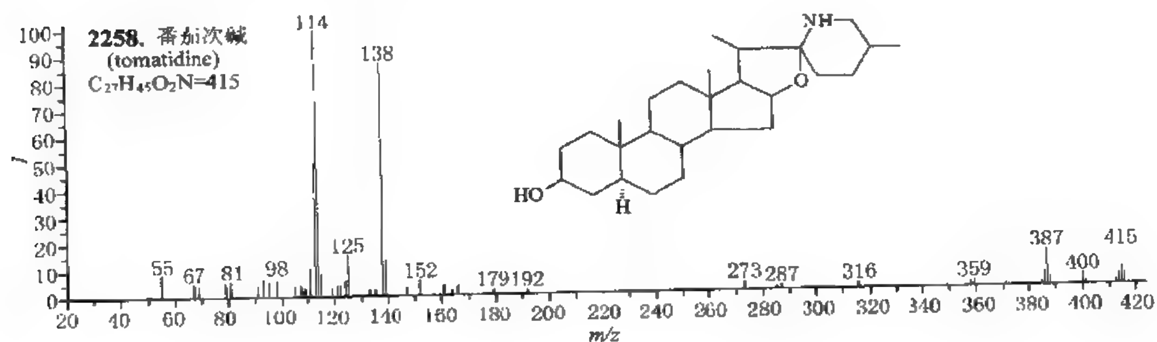



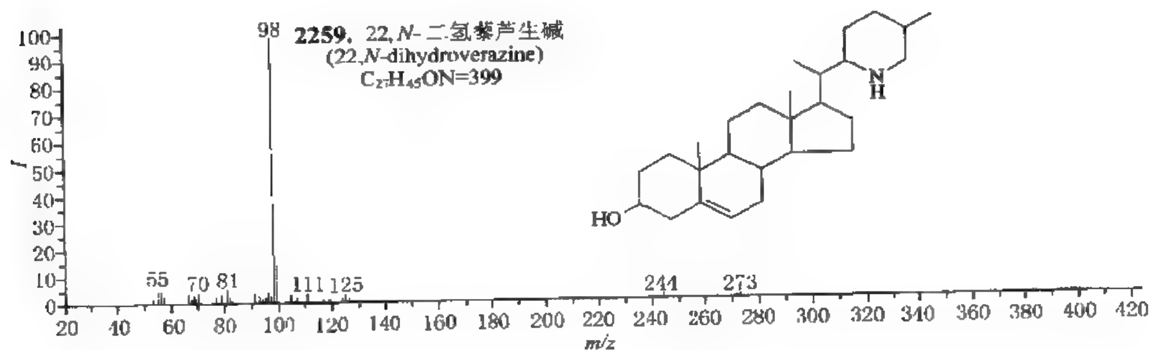
2255. 3α-乙酰氨基-20-乙酰甲氨基-5-孕甾烯
(3α-acetylamino-20-acetylmethylamino-5-pregnene)
C26H42O2N2=414
CH3
COCH3
CH3COHN
100
58
43
74
84
120
149
268
282
340
355
I
m/z

2256. 3,20-双乙酰氨基-18-羟基-5-孕甾烯
(3,20-bisacetylamino-18-hydroxy-5-pregnene)
C25H40O3N2=416
HO
NHCOCH3
CH3COHN
44
86
60
105
119
134
145
241
253
268
279
302
327
357
388
I
m/z


2257. 3,20-双异丙亚氨基-18-羟基-5α-孕甾烷
(3,20-bisisopropylimino-18-hydroxy-5α-pregnane)
C27H46ON2=414
HO
N=C(CH3)2
(CH3)2C=HN
H
85
58
44
105
147
260
286
300
312
327
344
355
368
384
399
414
m/z
I

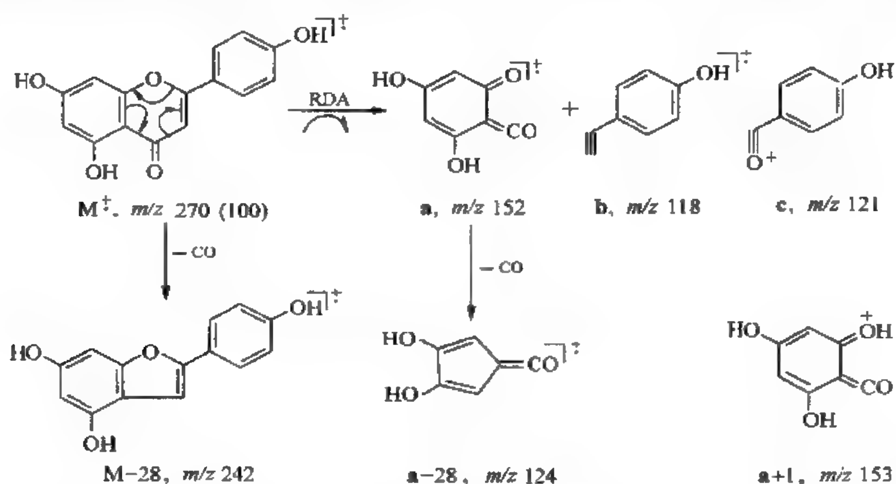

2258. 番茄次碱
(tomatidine)
C27H45O2N=415
NH
O
HO
H
114
138
125
55
67
81
98
152
179
192
273
287
316
359
387
400
415
m/z
I


2259. 22,N-二氢藜芦生碱
(22,N-dihydroverazine)
C27H45ON=399
N
H
HO
98
55
70
81
111
125
244
273
m/z
I

# 第十七章　黄酮、黄烷和查耳酮类

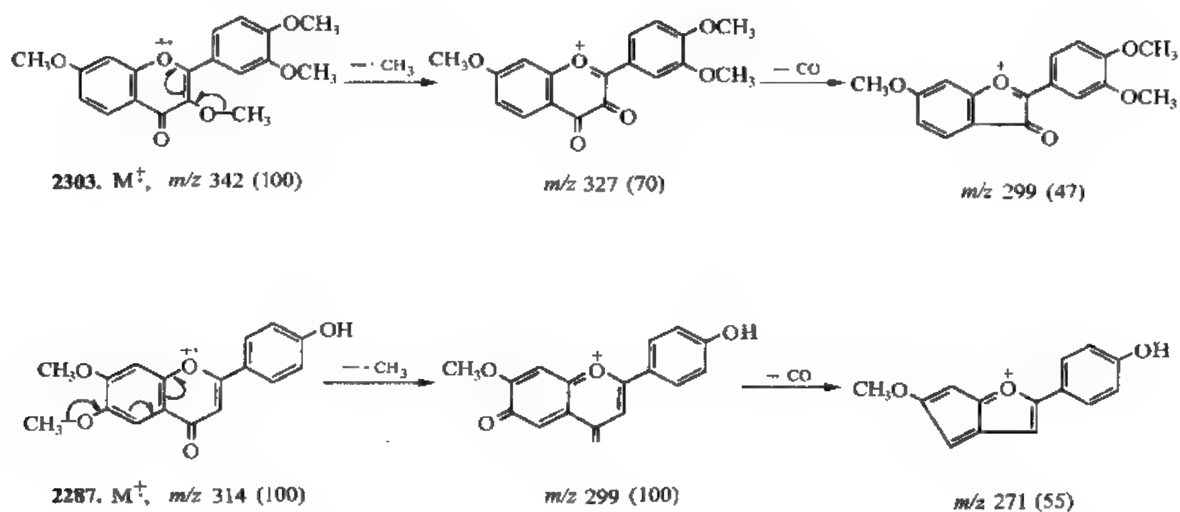
## 第一节　黄　酮　类

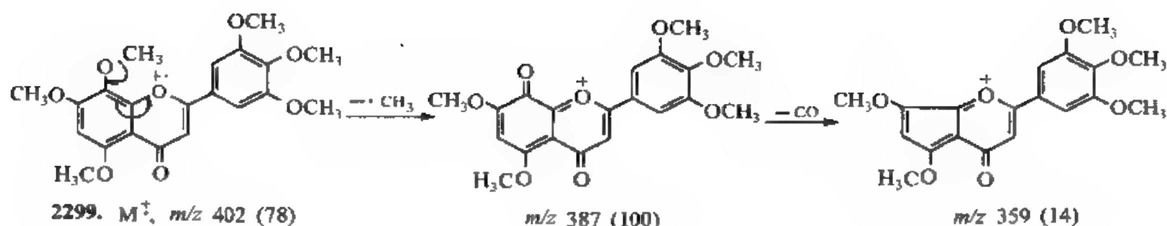
(1) 黄酮 (2260) 和羟基黄酮类 (2261～2267) 的主要裂解是C环的RDA裂解，生成含A环的离子**a**和含B环的离子**b**，另有离子M－CO，**a**+1，**a**－CO和离子**c**，举例：




(2) $C_3$、$C_6$、$C_8$无甲氧基取代的羟基和甲氧基黄酮类 (2268～2282)，裂解基本同上，但随取代基的增多，离子**a**、**b**和**c**随之减弱，甚至不出现。

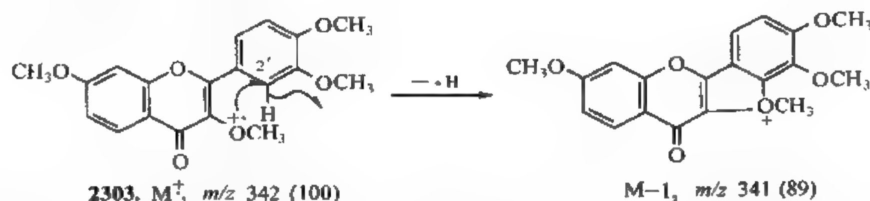
(3) $C_3$、$C_6$和$C_8$有甲氧基取代的黄酮类 (2283～2311)，多数有很强的M－$CH_3$和M－$CH_3$－CO离子。例：



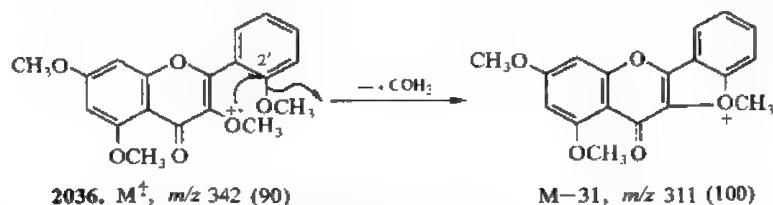



另外，这类化合物的离子 a 常不出现，而是出现 a－15 和 a－28 离子。

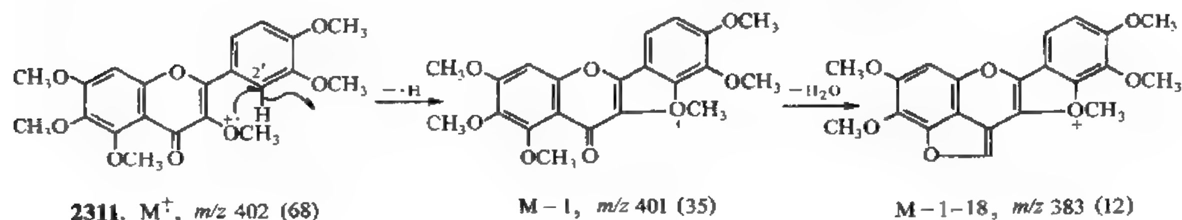
(4) $C_4$ 甲氧基黄酮类除了有较强的 M－$CH_3$ 和 M－$CH_3$－CO 离子外，大多数的 M－H 离子很强，失去的氢原子主要来自 $C_{2'}$。例：

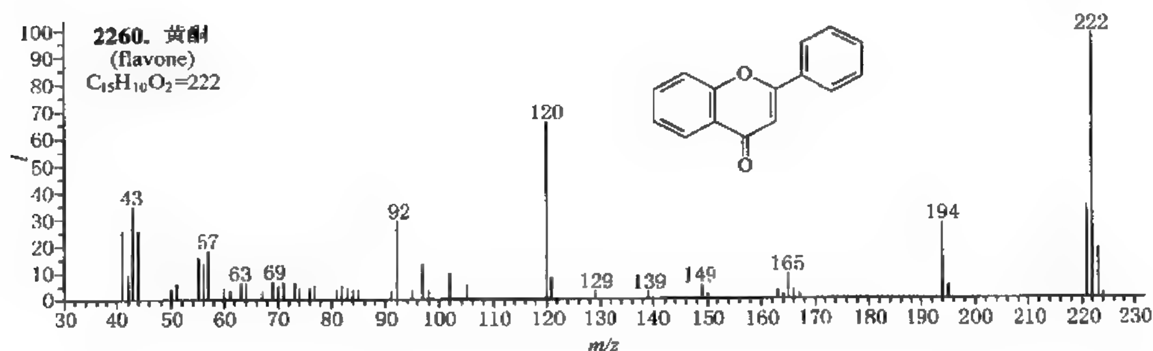


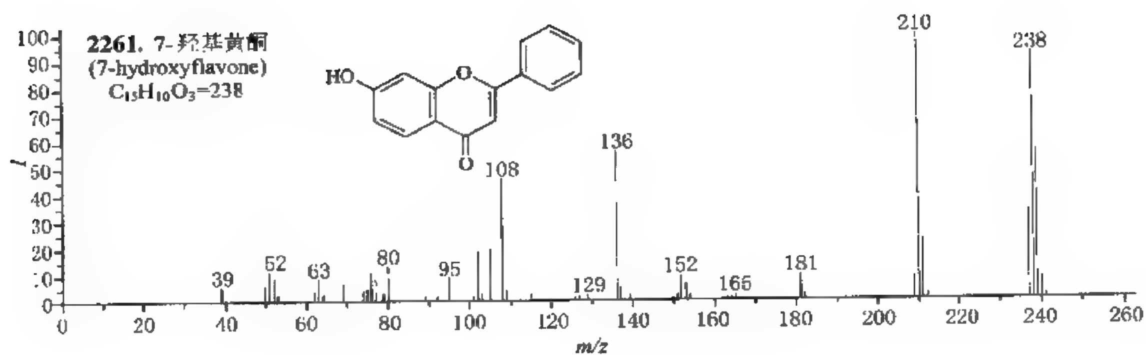

(5) $C_{2'}$、$C_3$ 二甲氧基取代的黄酮类，M－$OCH_3$ 离子很强，失去的甲氧基也是来自 $C_{2'}$。例：

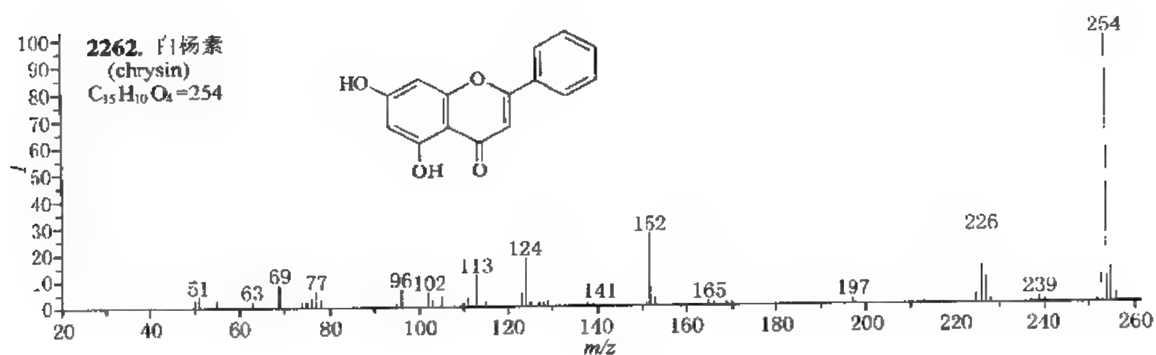


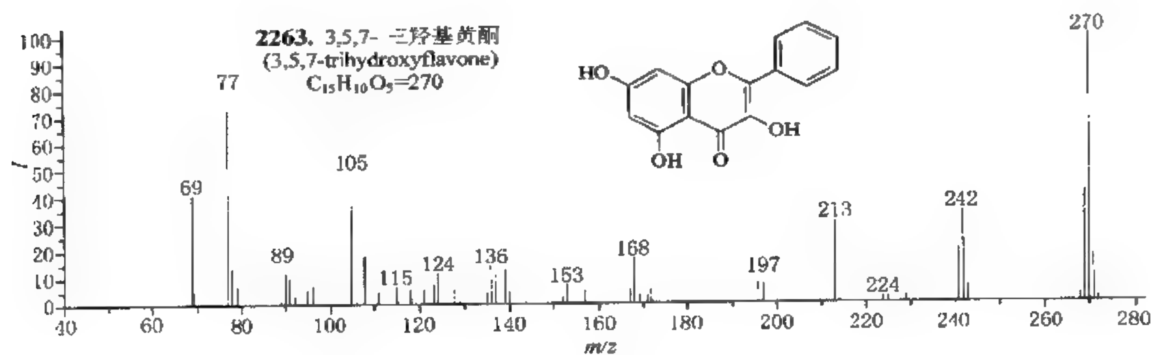

(6) 具有 $C_3$、$C_5$ 二甲氧基取代的黄酮类，除了 M－H，M－$CH_3$ 和 M－$CH_3$－CO 的强离子外，尚有弱离子 M－H－$H_2O$，失去的水多来自 $C_5$ 甲氧基和 $C_4$ 羰基。例：

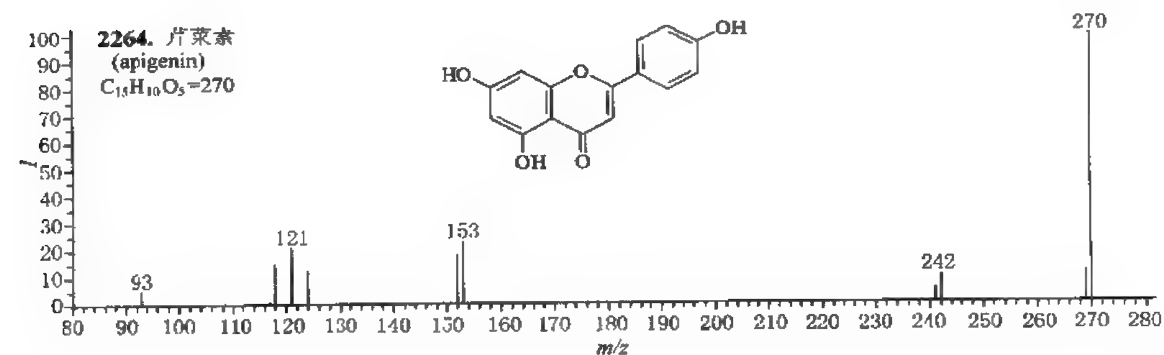


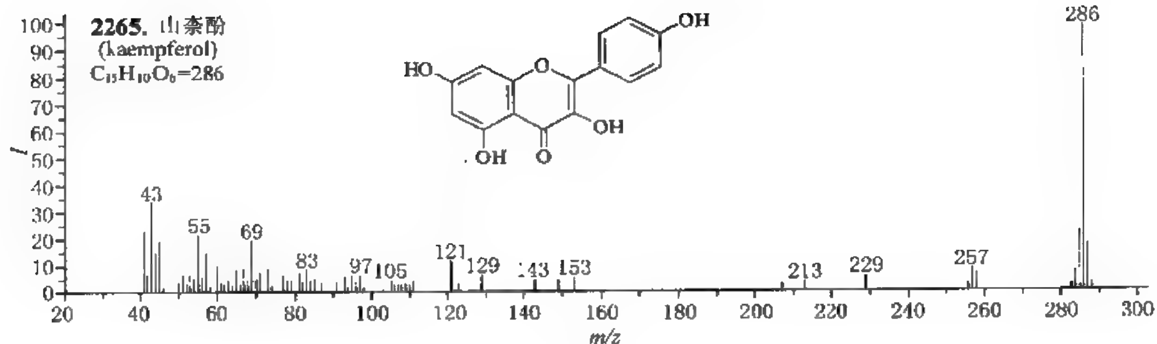



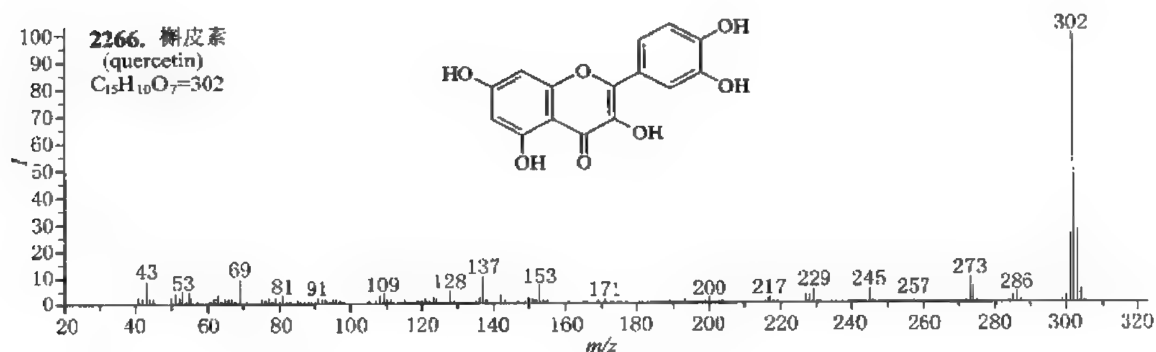

2261. 7-羟基黄酮
(7-hydroxyflavone)
$C_{15}H_{10}O_3$=238
HO
O
O
210
238
136
108
39
52
63
80
95
129
152
165
181
m/z
I

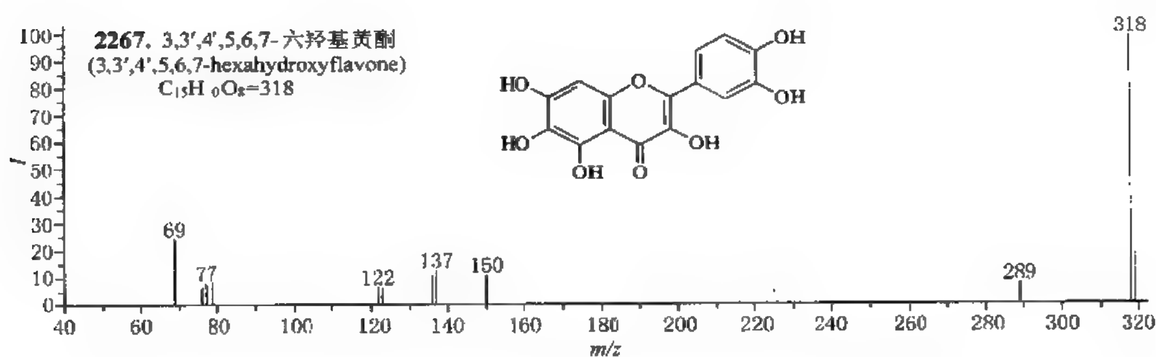

2262. 白杨素
(chrysin)
$C_{15}H_{10}O_4$=254
HO
O
OH
O
254
152
226
124
113
69
77
96
102
51
63
141
165
197
239
m/z
I

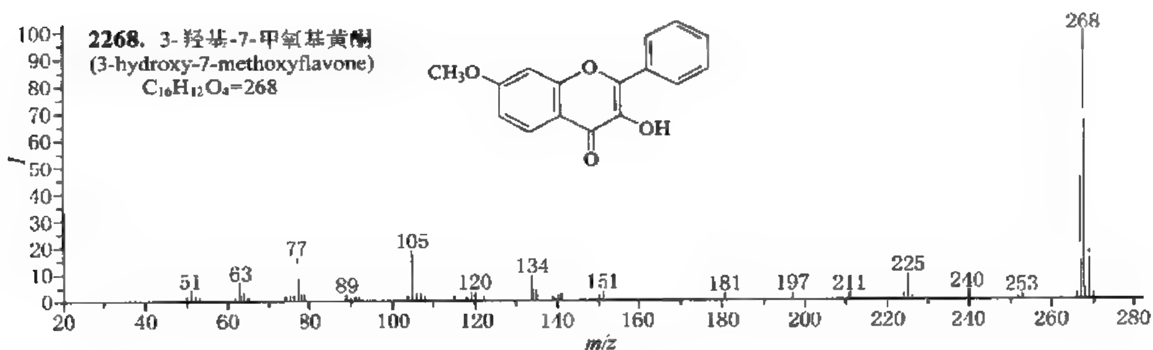

2263. 3,5,7-三羟基黄酮
(3,5,7-trihydroxyflavone)
$C_{15}H_{10}O_5$=270
HO
O
OH
OH
O
270
77
105
69
213
242
168
89
115
124
136
153
197
224
m/z
I

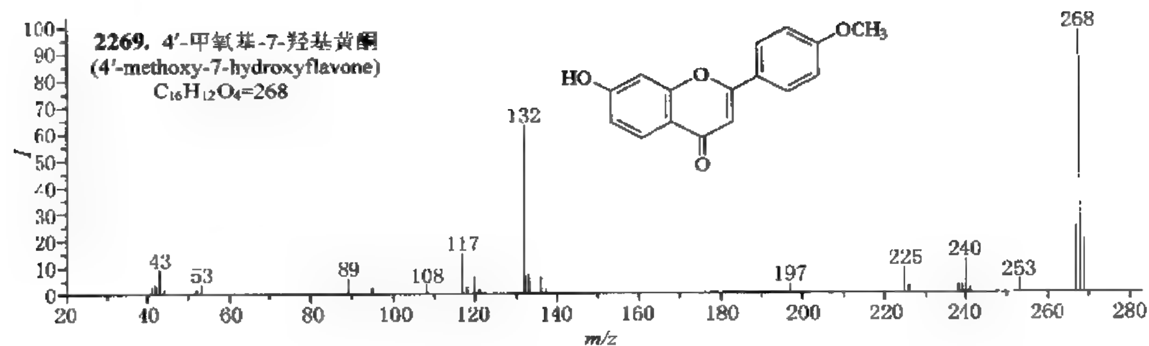

2264. 芹菜素
(apigenin)
$C_{15}H_{10}O_5$=270
HO
O
OH
OH
O
270
121
153
242
93
m/z
I

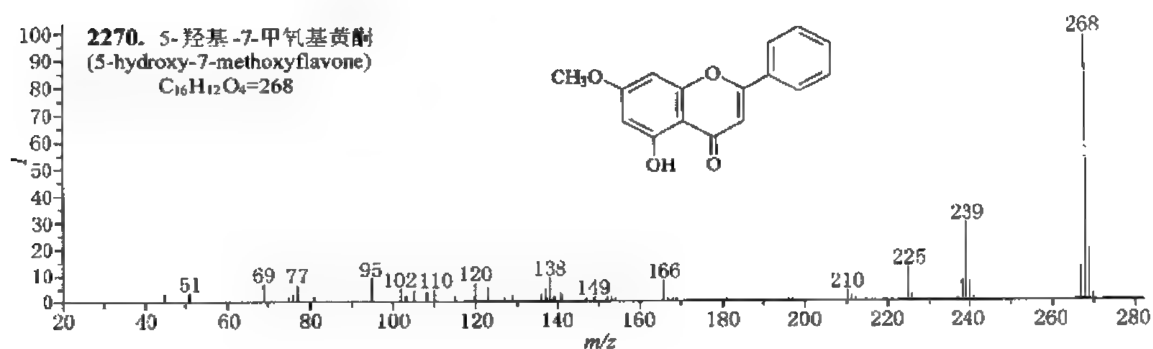

2265. 山柰酚
(kaempferol)
$C_{15}H_{10}O_6$=286
HO
OH
OH
OH
O
O
43
55
69
83
97
105
121
129
143
153
213
229
257
286
I
m/z
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100
20 40 60 80 100 120 140 160 180 200 220 240 260 280 300

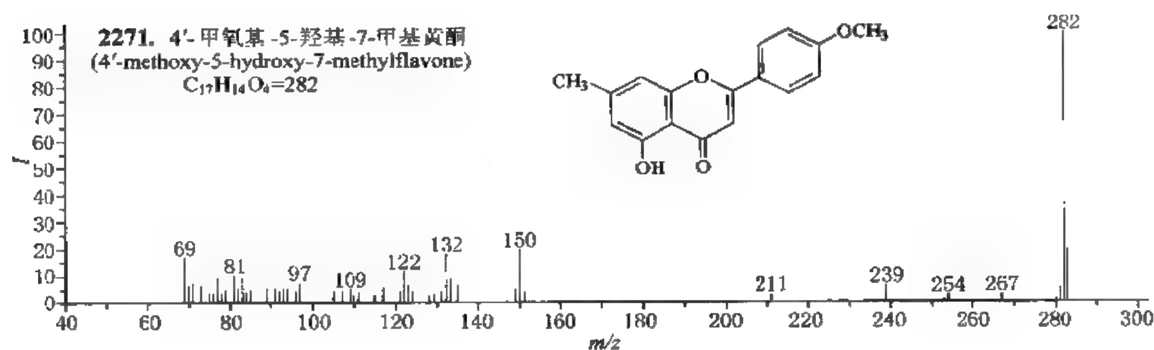

2266. 槲皮素
(quercetin)
$C_{15}H_{10}O_7$=302
HO
OH
OH
OH
OH
O
O
43
53
69
81
91
109
128
137
153
171
200
217
229
245
257
273
286
302
I
m/z
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100
20 40 60 80 100 120 140 160 180 200 220 240 260 280 300 320

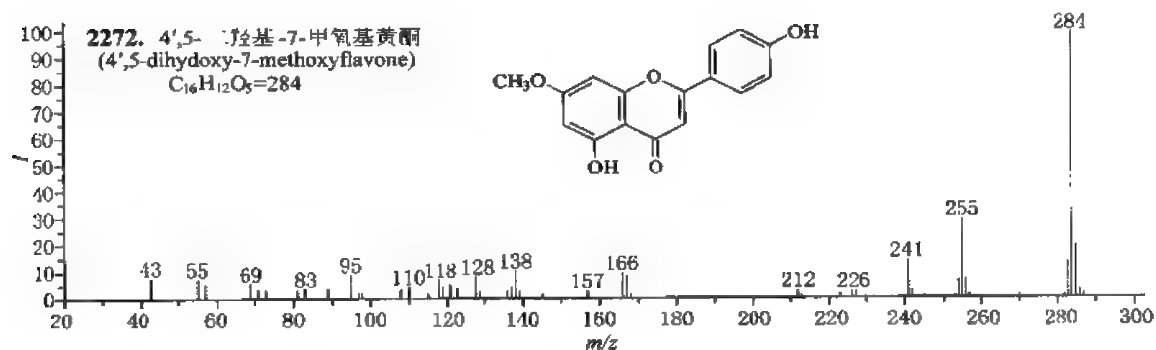

2267. 3,3′,4′,5,6,7-六羟基黄酮
(3,3′,4′,5,6,7-hexahydroxyflavone)
$C_{15}H_{10}O_8$=318
HO
HO
OH
OH
OH
OH
O
O
69
77
122
137
150
289
318
I
m/z
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100
40 60 80 100 120 140 160 180 200 220 240 260 280 300 320

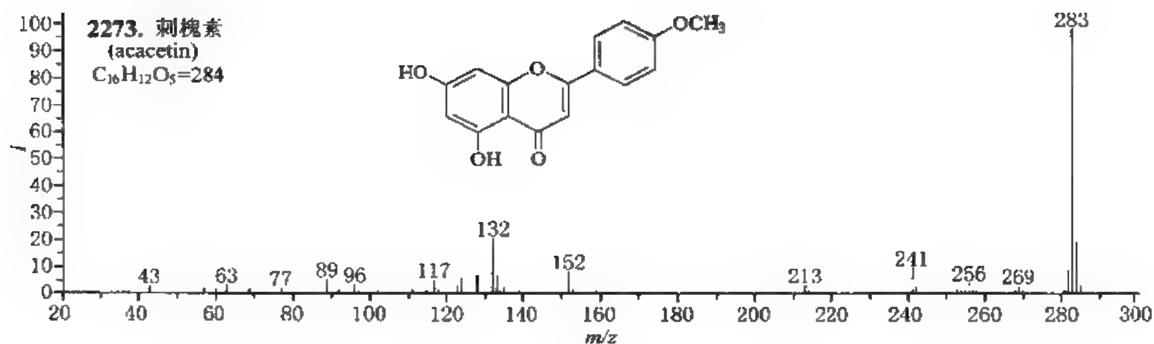

2268. 3-羟基-7-甲氧基黄酮
(3-hydroxy-7-methoxyflavone)
$C_{16}H_{12}O_4$=268
$CH_3O$
OH
O
O
51
63
77
89
105
120
134
151
181
197
211
225
240
253
268
I
m/z
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100
20 40 60 80 100 120 140 160 180 200 220 240 260 280

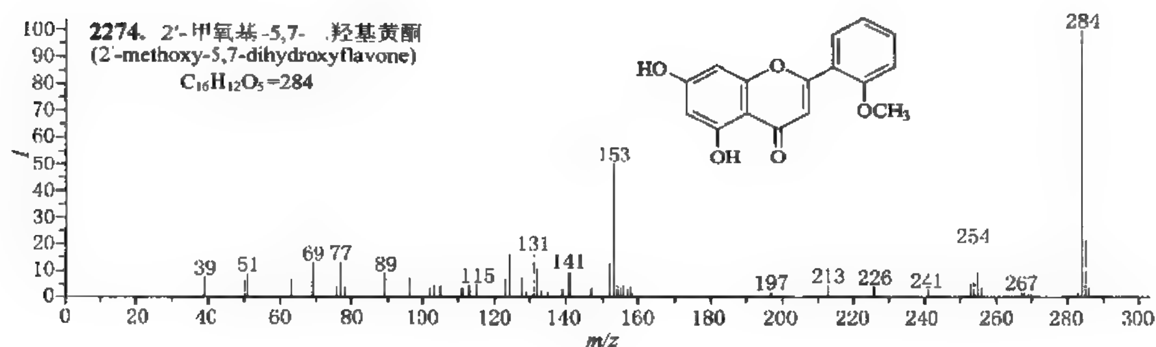

2269. 4'-甲氧基-7-羟基黄酮
(4'-methoxy-7-hydroxyflavone)
$C_{16}H_{12}O_4$=268
HO
OCH3
O
m/z
I

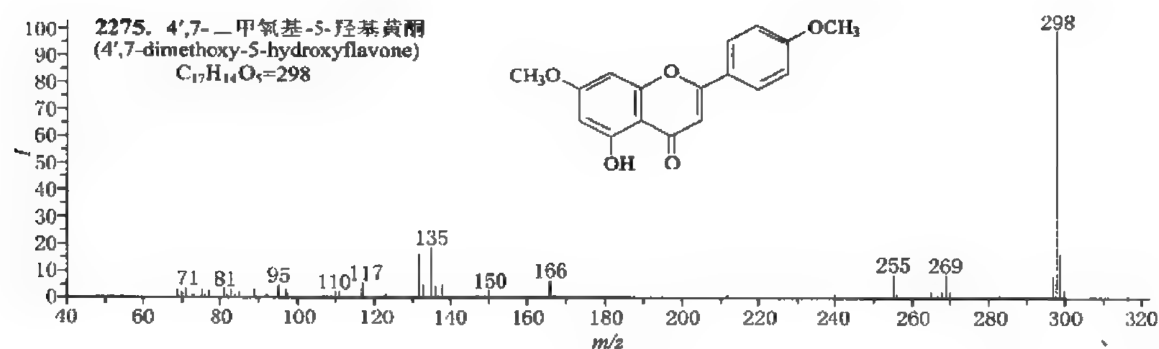

2270. 5-羟基-7-甲氧基黄酮
(5-hydroxy-7-methoxyflavone)
$C_{16}H_{12}O_4$=268
CH3O
OH
O
m/z
I

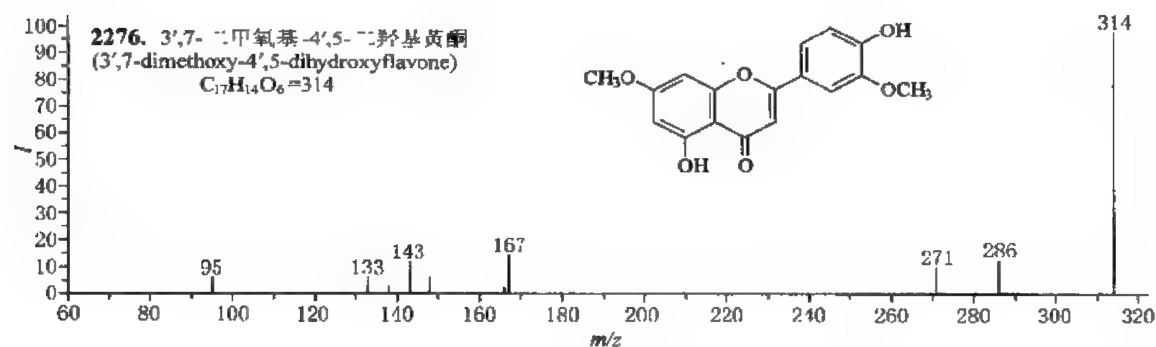

2271. 4'-甲氧基-5-羟基-7-甲基黄酮
(4'-methoxy-5-hydroxy-7-methylflavone)
$C_{17}H_{14}O_4$=282
CH3
OCH3
OH
O
m/z
I

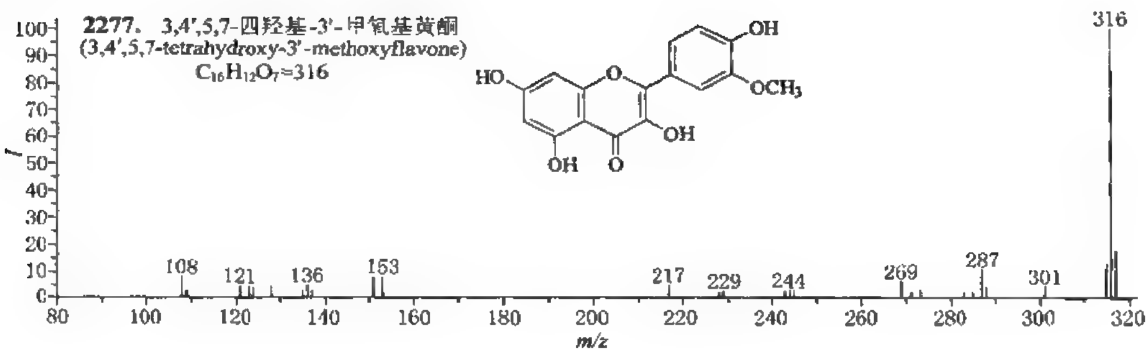

2272. 4',5-
(4',5-dihydoxy-7-methoxyflavone)
$C_{16}H_{12}O_5$=284
CH3O
OH
OH
O
m/z
I


2273. 刺槐素
(acacetin)
$C_{16}H_{12}O_5$=284
$OCH_3$
HO
OH
O
283
132
152
241
43
63
77
89
96
117
213
256
269
I
m/z

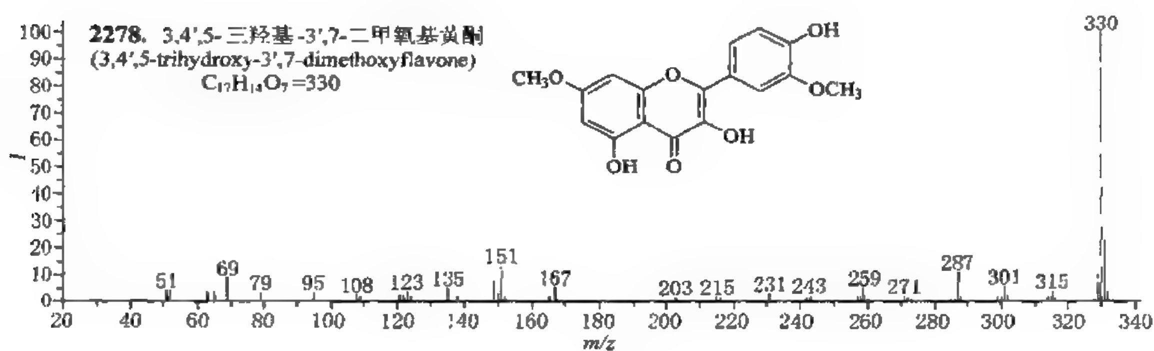

2274. 2'-甲氧基-5,7-羟基黄酮
(2'-methoxy-5,7-dihydroxyflavone)
$C_{16}H_{12}O_5$=284
HO
$OCH_3$
OH
O
284
153
254
131
141
39
51
69
77
89
115
197
213
226
241
267
I
m/z


2275. 4',7-二甲氧基-5-羟基黄酮
(4',7-dimethoxy-5-hydroxyflavone)
$C_{17}H_{14}O_5$=298
$OCH_3$
$CH_3O$
OH
O
298
135
71
81
95
110
117
150
166
255
269
I
m/z

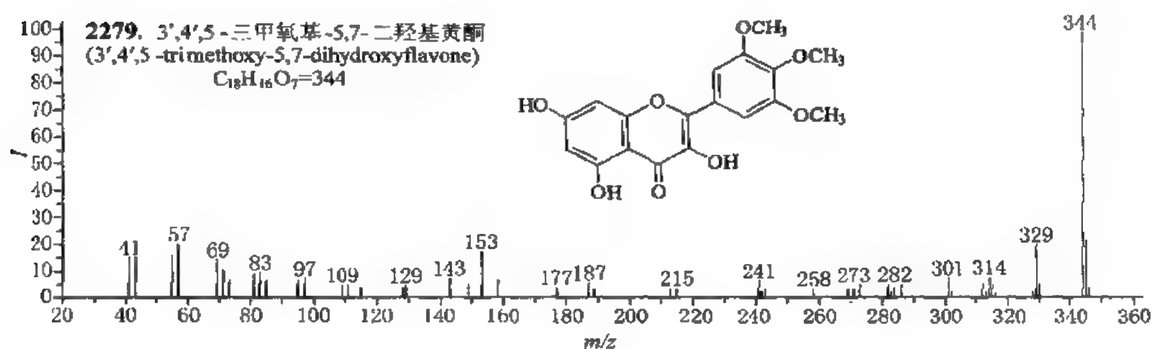

2276. 3',7-二甲氧基-4',5-黄酮
(3',7-dimethoxy-4',5-dihydroxyflavone)
$C_{17}H_{14}O_6$=314
OH
$CH_3O$
$OCH_3$
OH
O
314
95
133
143
167
271
286
I
m/z



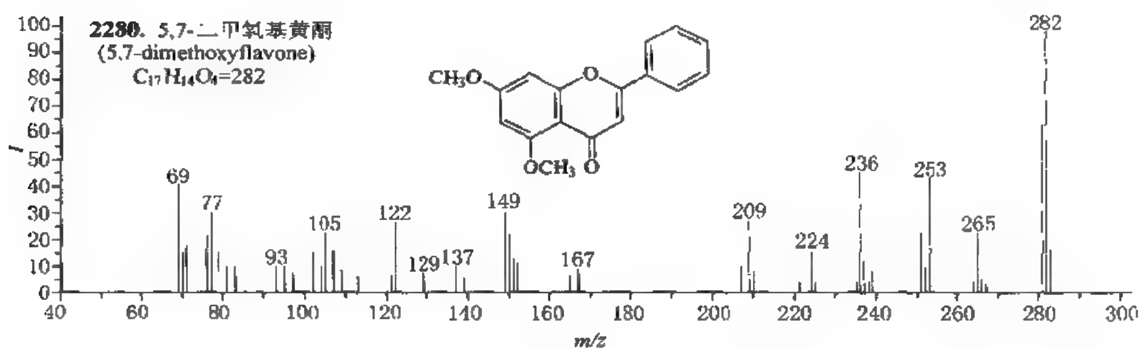
2277. 3,4′,5,7-四羟基-3′-甲氧基黄酮
(3,4′,5,7-tetrahydroxy-3′-methoxyflavone)
C16H12O7=316
HO
OH
OCH3
OH
OH
O
316
108
121
136
153
217
229
244
269
287
301
m/z
I

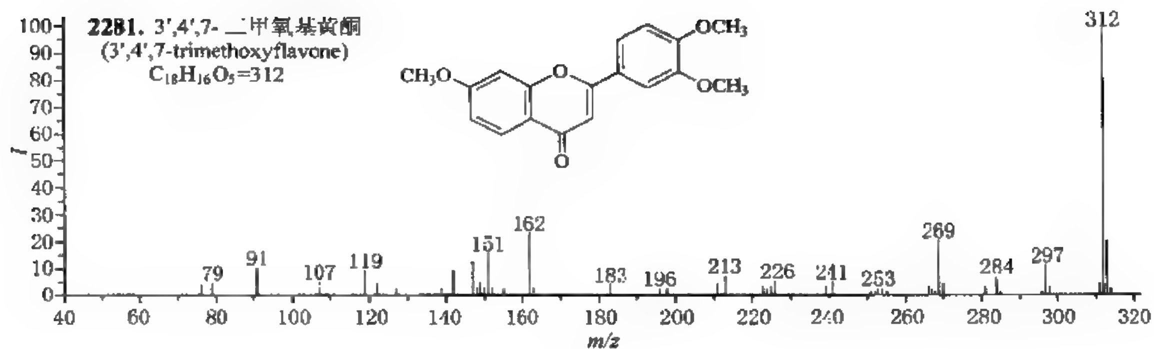
2278. 3,4′,5-三羟基-3′,7-二甲氧基黄酮
(3,4′,5-trihydroxy-3′,7-dimethoxyflavone)
C17H14O7=330
CH3O
OH
OCH3
OH
OH
O
330
51
69
79
95
108
123
135
151
167
203
215
231
243
259
271
287
301
315
m/z
I

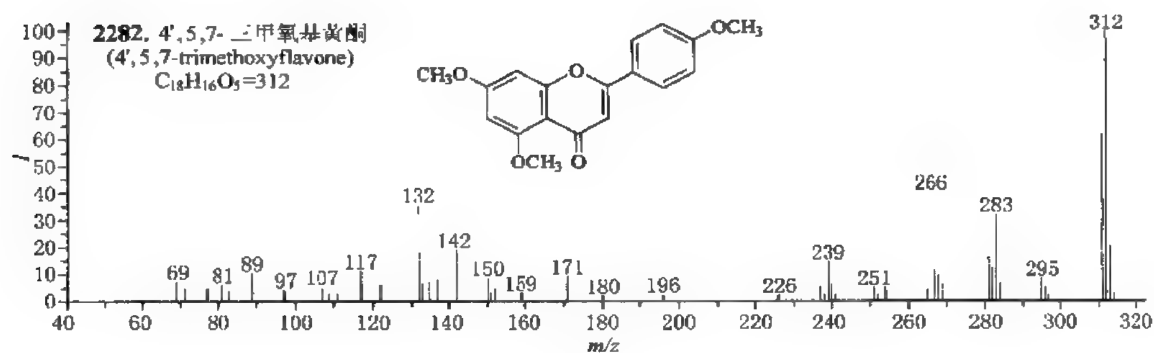



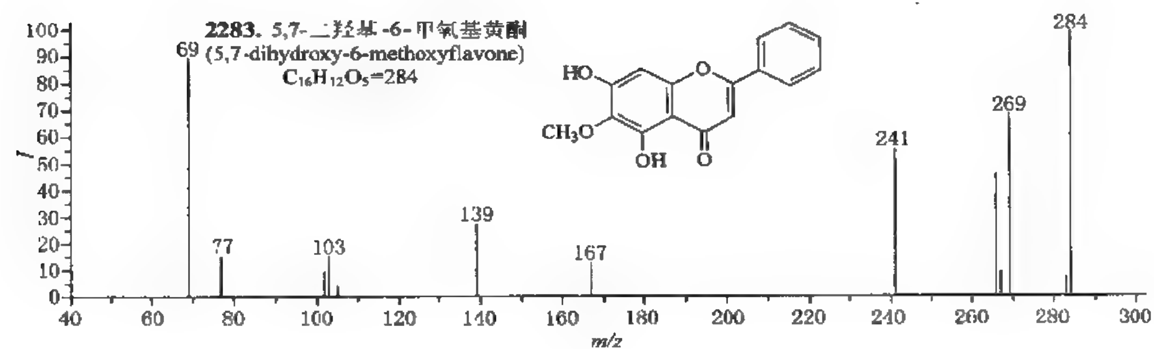
2279. 3′,4′,5-三甲氧基-5,7-二羟基黄酮
(3′,4′,5-trimethoxy-5,7-dihydroxyflavone)
C18H16O7=344
OCH3
OCH3
OCH3
HO
OH
OH
O
344
41
57
69
83
97
109
129
143
153
177
187
215
241
258
273
282
301
314
329
m/z
I

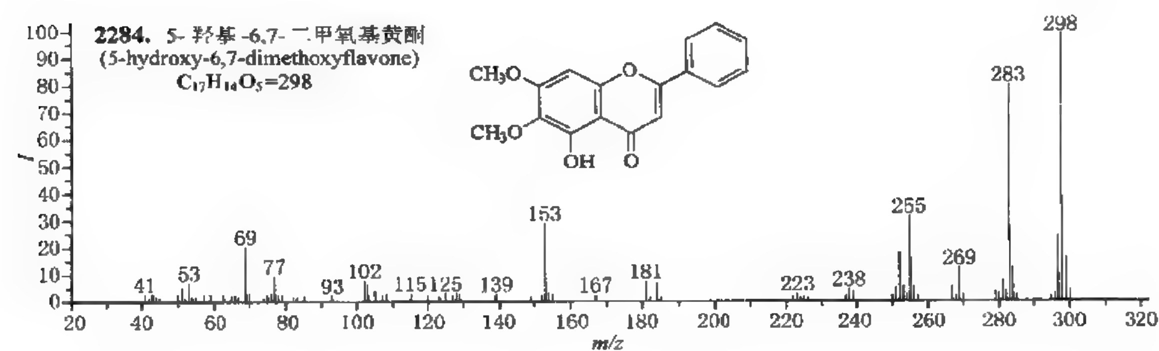



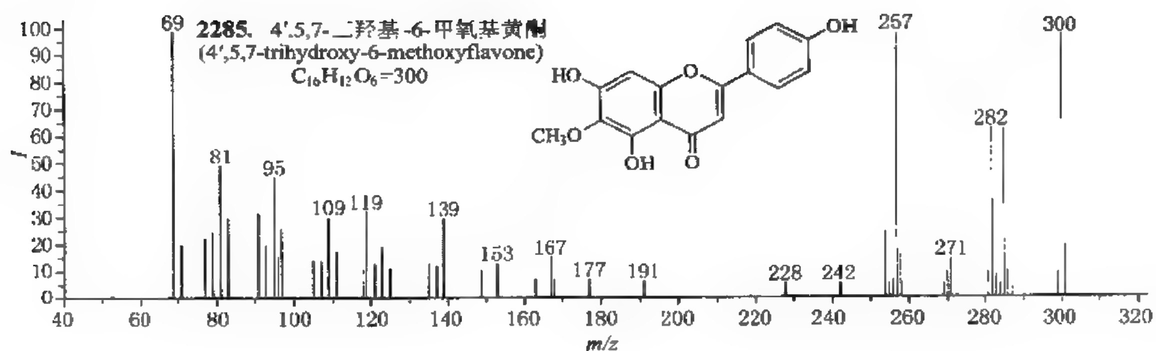
2280. 5,7-二甲氧基黄酮
(5,7-dimethoxyflavone)
C17H14O4=282
CH3O
OCH3
O
282
69
77
93
105
122
129
137
149
167
209
224
236
253
265
m/z
I

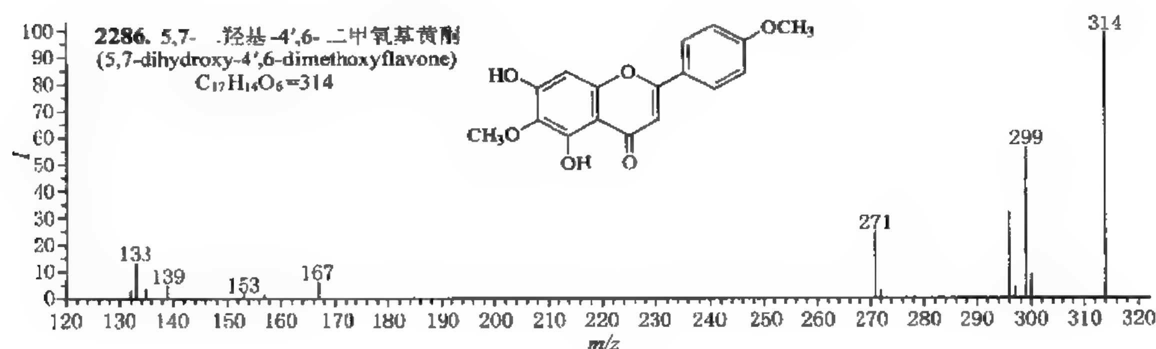

2281. 3',4',7-三甲氧基黄酮
(3',4',7-trimethoxyflavone)
$C_{18}H_{16}O_5$=312
OCH3
CH3O
OCH3
O
312
269
284
297
162
151
119
91
79
107
183
196
213
226
241
253
m/z

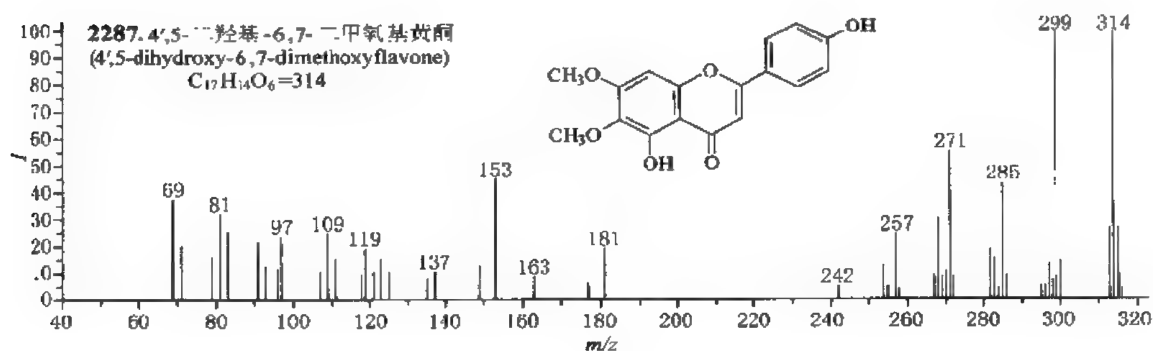

2282. 4',5,7-三甲氧基黄酮
(4',5,7-trimethoxyflavone)
$C_{18}H_{16}O_5$=312
OCH3
CH3O
OCH3
O
312
266
283
295
239
132
142
117
69
81
89
97
107
150
159
171
180
196
226
251
m/z

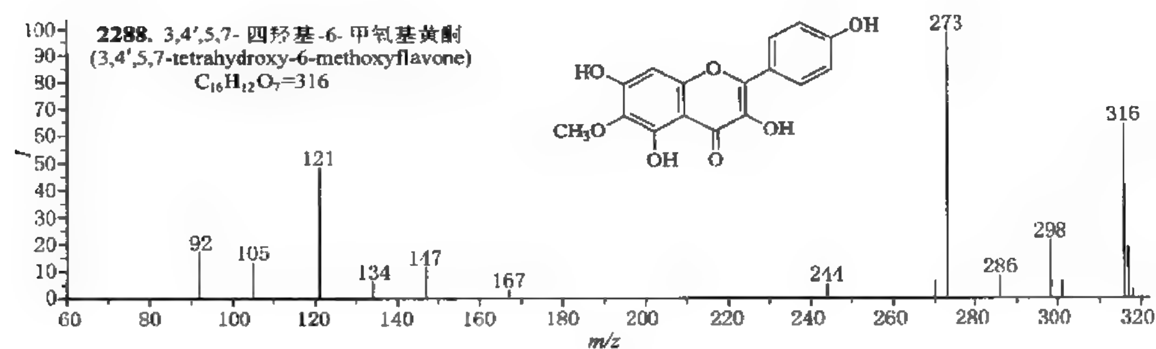

2283. 5,7-二羟基-6-甲氧基黄酮
(5,7-dihydroxy-6-methoxyflavone)
$C_{16}H_{12}O_5$=284
HO
CH3O
OH
O
69
284
269
241
139
77
103
167
m/z

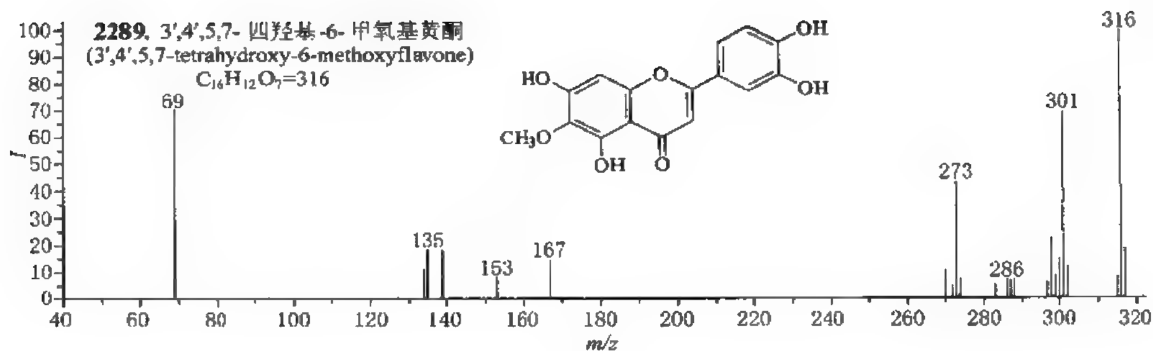

2284. 5-羟基-6,7-二甲氧基黄酮
(5-hydroxy-6,7-dimethoxyflavone)
$C_{17}H_{14}O_5$=298
CH3O
CH3O
OH
O
298
283
255
269
153
69
77
53
41
93
102
115
125
139
167
181
223
238
m/z


2285. 4′,5,7-三羟基-6-甲氧基黄酮
(4′,5,7-trihydroxy-6-methoxyflavone)
$C_{16}H_{12}O_6$=300
HO
CH₃O
OH
O
OH
m/z
I

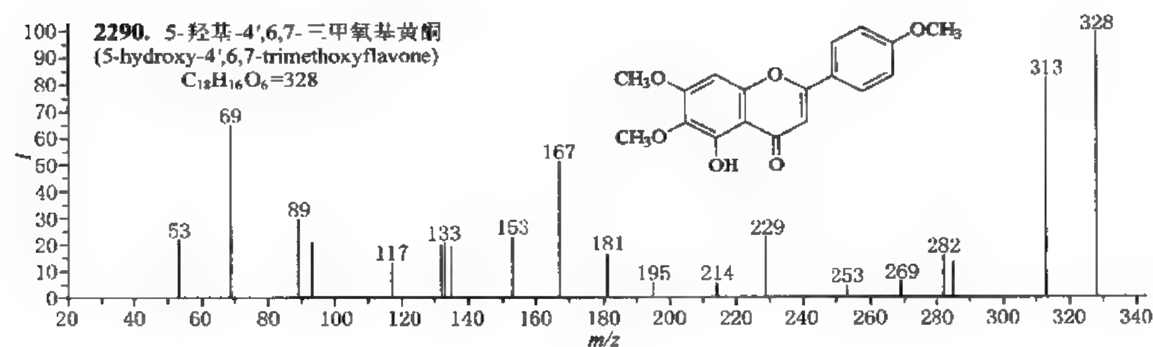

2286. 5,7-二羟基-4′,6-二甲氧基黄酮
(5,7-dihydroxy-4′,6-dimethoxyflavone)
$C_{17}H_{14}O_6$=314
HO
CH₃O
OH
O
OCH₃
m/z
I


2287. 4′,5-二羟基-6,7-二甲氧基黄酮
(4′,5-dihydroxy-6,7-dimethoxyflavone)
$C_{17}H_{14}O_6$=314
CH₃O
CH₃O
OH
O
OH
m/z
I

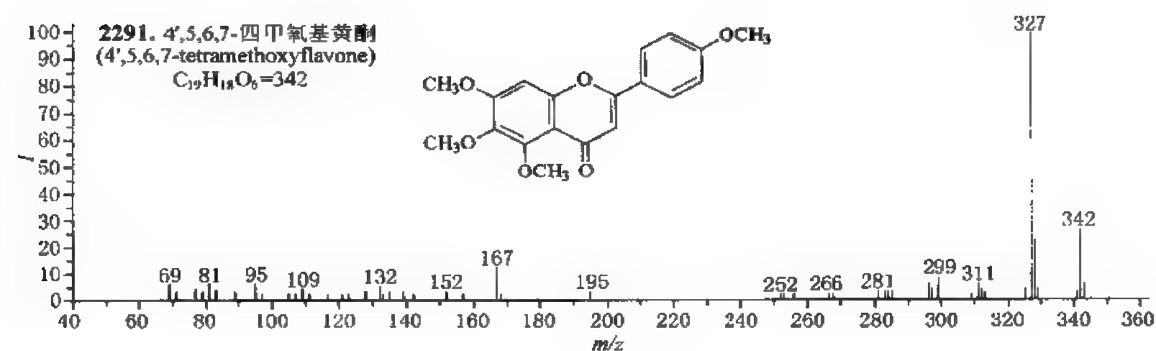

2288. 3,4′,5,7-四羟基-6-甲氧基黄酮
(3,4′,5,7-tetrahydroxy-6-methoxyflavone)
$C_{16}H_{12}O_7$=316
HO
CH₃O
OH
O
OH
OH
m/z
I



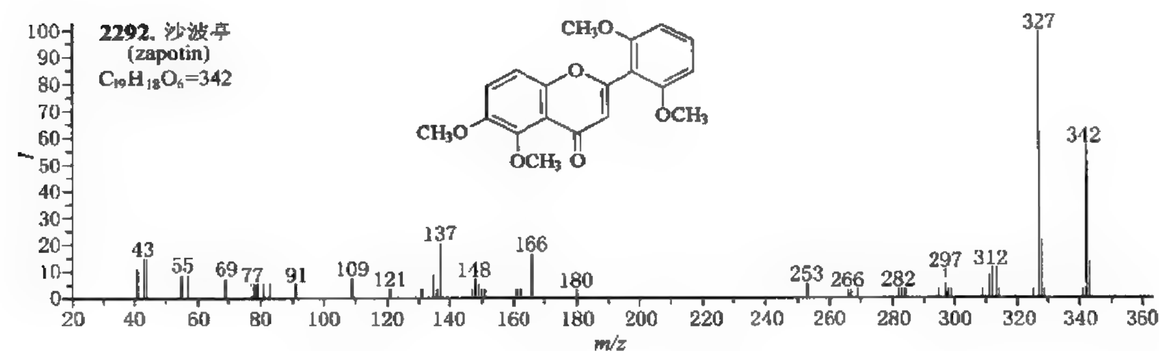
2289. 3′,4′,5,7-四羟基-6-甲氧基黄酮
(3′,4′,5,7-tetrahydroxy-6-methoxyflavone)
$C_{16}H_{12}O_7$=316
HO
OH
OH
$CH_3O$
OH
O
69
135
153
167
273
286
301
316
I
m/z

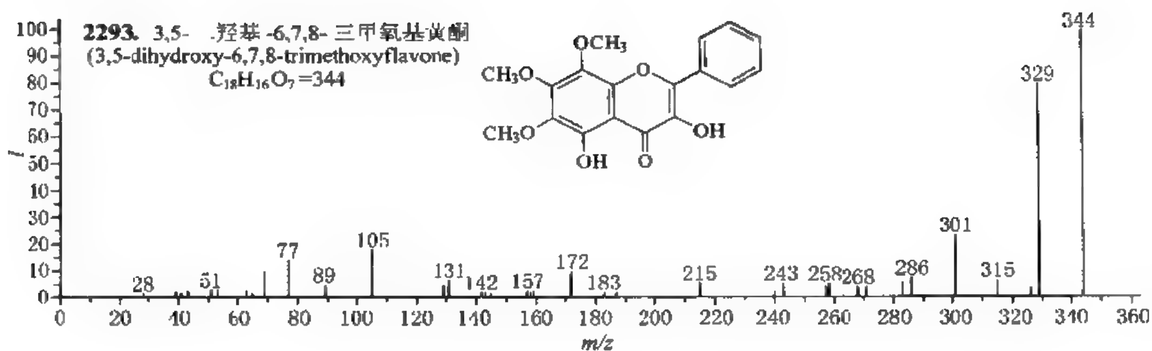
2290. 5-羟基-4′,6,7-三甲氧基黄酮
(5-hydroxy-4′,6,7-trimethoxyflavone)
$C_{18}H_{16}O_6$=328
$OCH_3$
$CH_3O$
$CH_3O$
OH
O
53
69
89
117
133
153
167
181
195
214
229
253
269
282
313
328
I
m/z

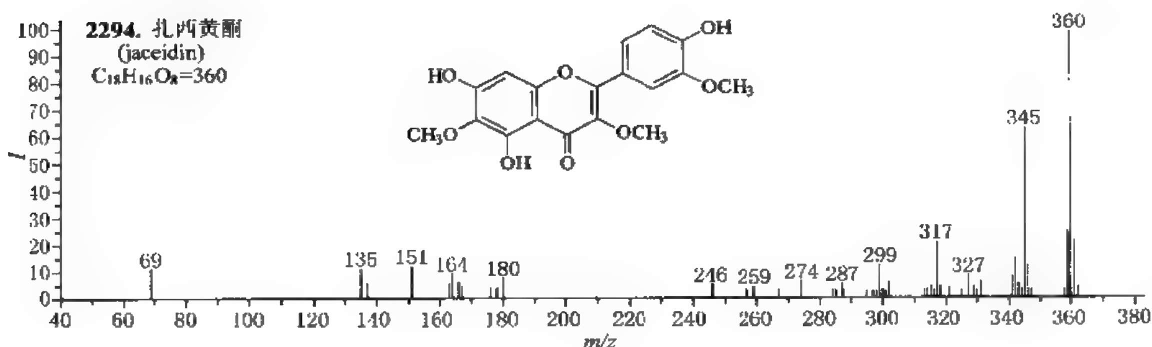



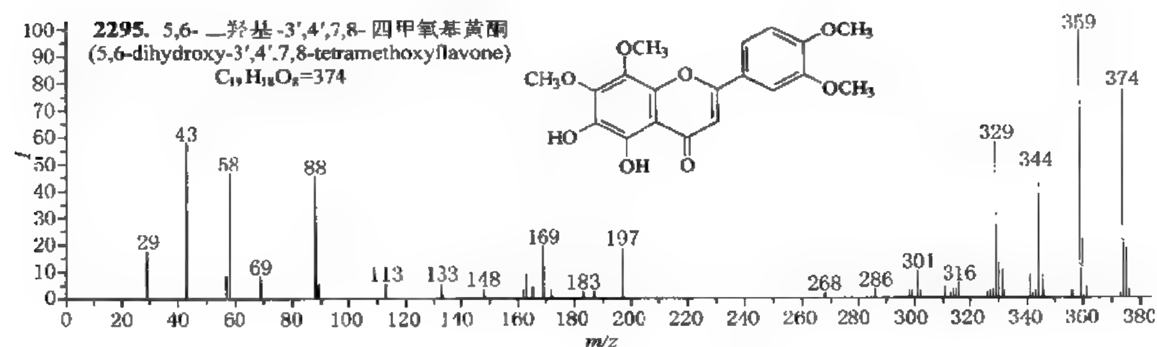
2291. 4′,5,6,7-四甲氧基黄酮
(4′,5,6,7-tetramethoxyflavone)
$C_{19}H_{18}O_6$=342
$OCH_3$
$CH_3O$
$CH_3O$
$OCH_3$
O
69
81
95
109
132
152
167
195
252
266
281
299
311
327
342
I
m/z

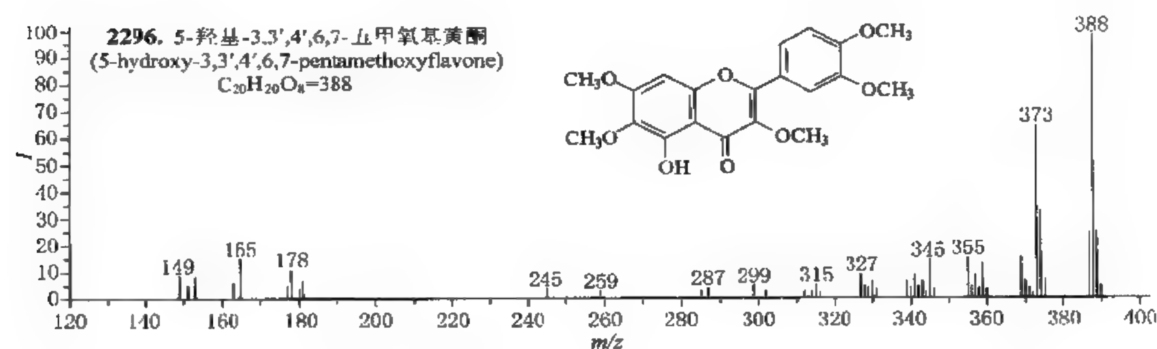



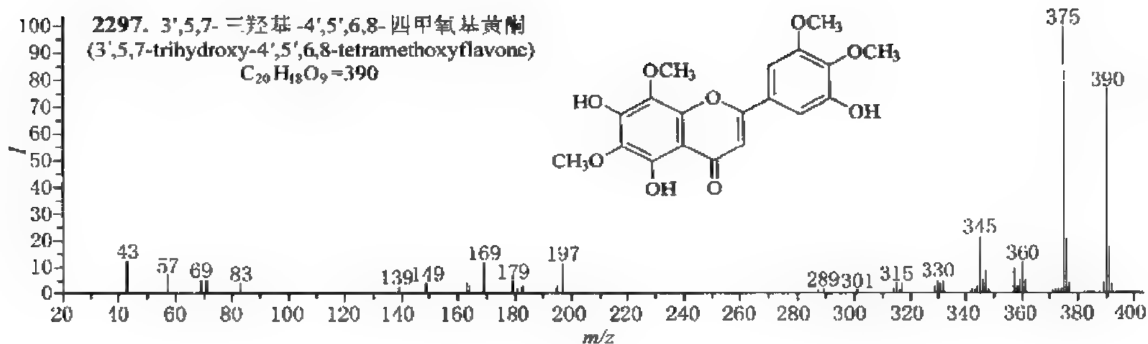
2292. 沙波亭
(zapotin)
$C_{19}H_{18}O_6$=342
$CH_3O$
$OCH_3$
$CH_3O$
$OCH_3$
O
43
55
69
77
91
109
121
137
148
166
180
253
266
282
297
312
327
342
I
m/z

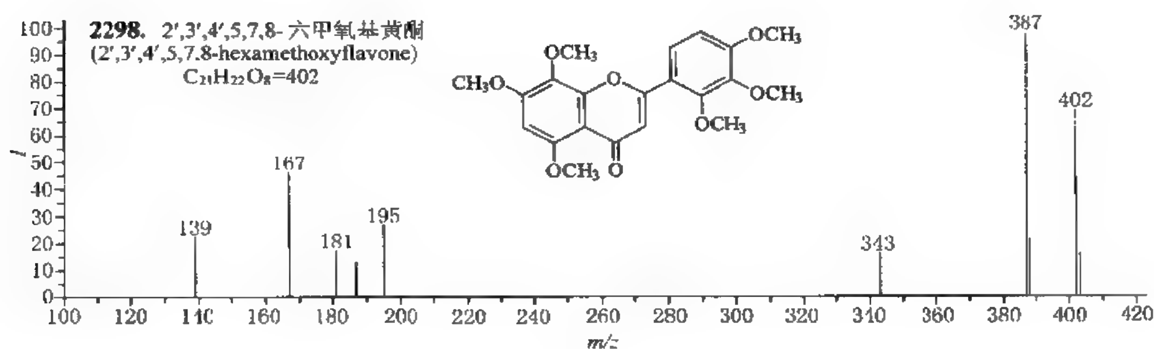

2293. 3,5-二羟基-6,7,8-三甲氧基黄酮
(3,5-dihydroxy-6,7,8-trimethoxyflavone)
C18H16O7=344
m/z

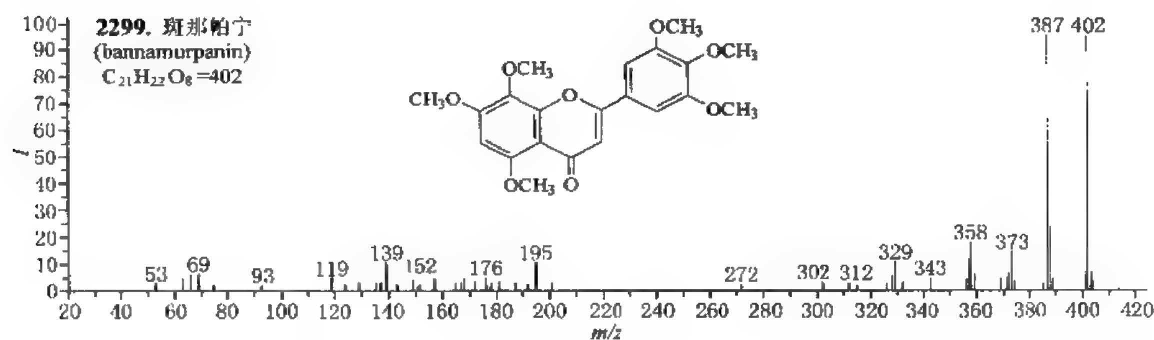

2294. 扎西黄酮
(jaceidin)
C18H16O8=360
m/z

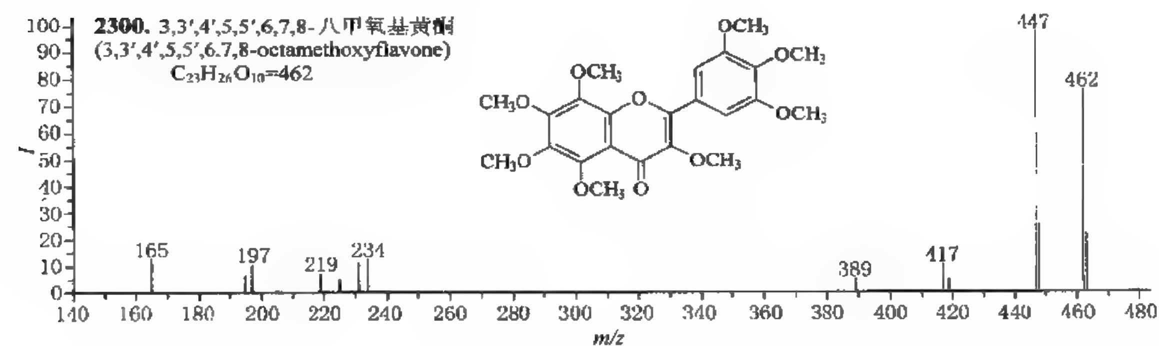

2295. 5,6-二羟基-3′,4′,7,8-四甲氧基黄酮
(5,6-dihydroxy-3′,4′,7,8-tetramethoxyflavone)
C19H18O8=374
m/z

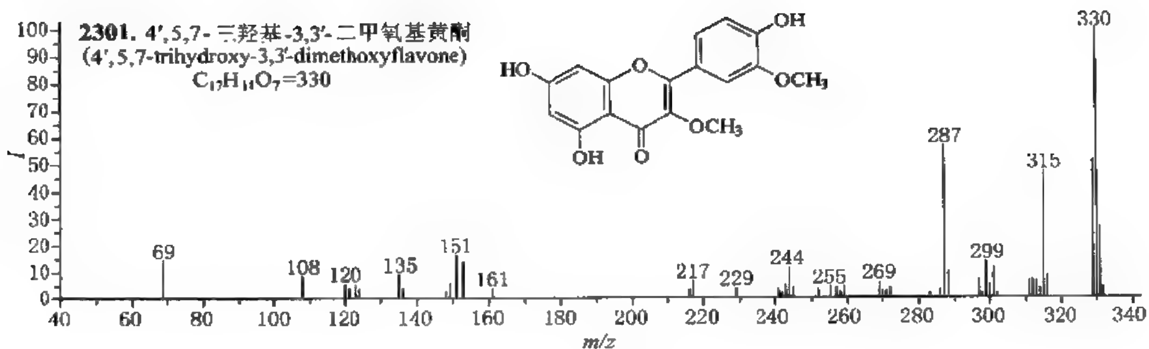

2296. 5-羟基-3,3′,4′,6,7-五甲氧基黄酮
(5-hydroxy-3,3′,4′,6,7-pentamethoxyflavone)
C20H20O8=388
m/z

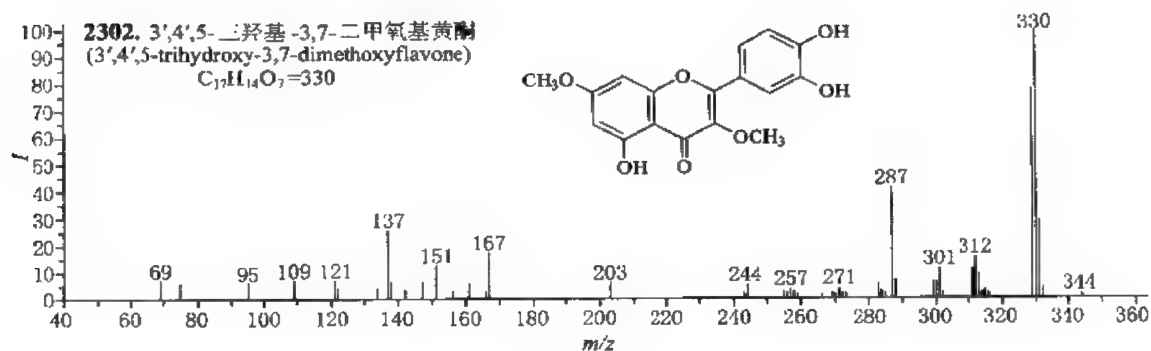

2297. 3′,5,7-三羟基-4′,5′,6,8-四甲氧基黄酮
(3′,5,7-trihydroxy-4′,5′,6,8-tetramethoxyflavone)
$C_{20}H_{18}O_9$=390
OCH₃
OCH₃
OCH₃
HO
OH
CH₃O
OH
O
375
390
345
360
43
57
69
83
139
149
169
179
197
289
301
315
330
m/z

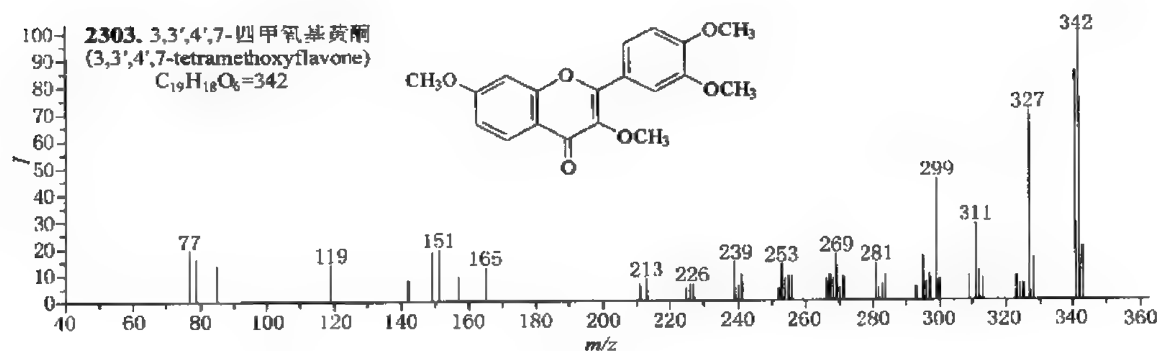

2298. 2′,3′,4′,5,7,8-六甲氧基黄酮
(2′,3′,4′,5,7,8-hexamethoxyflavone)
$C_{21}H_{22}O_8$=402
OCH₃
CH₃O
OCH₃
OCH₃
OCH₃
OCH₃
O
387
402
167
139
181
195
343
m/z

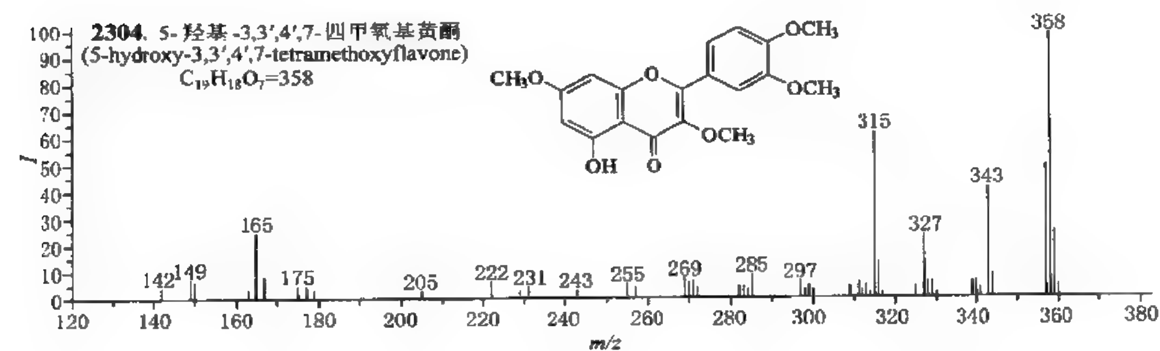

2299. 斑那帕宁
(bannamurpanin)
$C_{21}H_{22}O_8$=402
OCH₃
OCH₃
OCH₃
CH₃O
OCH₃
OCH₃
O
387 402
53
69
93
119
139
152
176
195
272
302
312
329
343
358
373
m/z

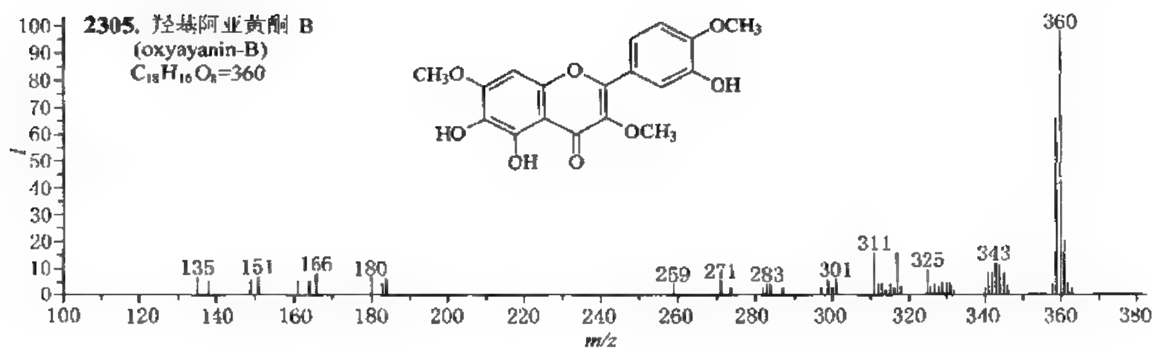

2300. 3,3′,4′,5,5′,6,7,8-八甲氧基黄酮
(3,3′,4′,5,5′,6,7,8-octamethoxyflavone)
$C_{23}H_{26}O_{10}$=462
OCH₃
OCH₃
OCH₃
CH₃O
OCH₃
CH₃O
OCH₃
OCH₃
O
447
462
165
197
219
234
389
417
m/z

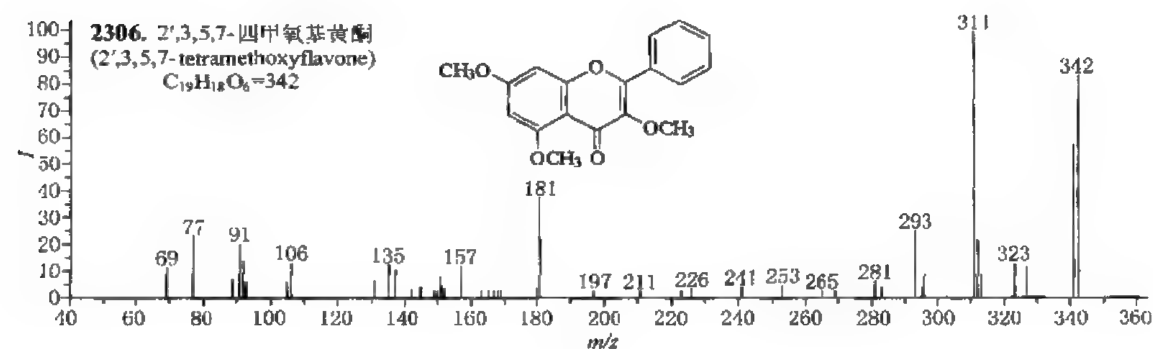

2301. 4',5,7-三羟基-3,3'-二甲氧基黄酮
(4',5,7-trihydroxy-3,3'-dimethoxyflavone)
C17H14O7=330
HO
OH
OCH3
OCH3
OH
O
330
287
315
69
108
120
135
151
161
217
229
244
255
269
299
I
m/z

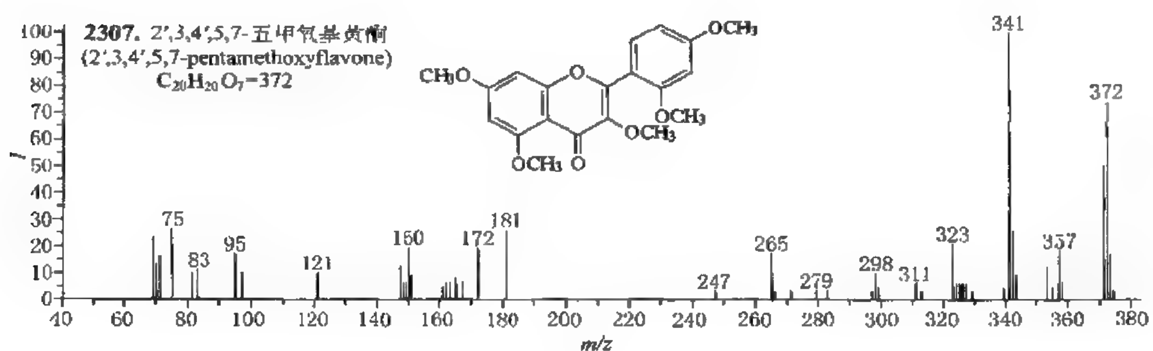

2302. 3',4',5-三羟基-3,7-二甲氧基黄酮
(3',4',5-trihydroxy-3,7-dimethoxyflavone)
C17H14O7=330
CH3O
OH
OH
OCH3
OH
O
330
287
137
151
167
69
95
109
121
203
244
257
271
301
312
344
I
m/z

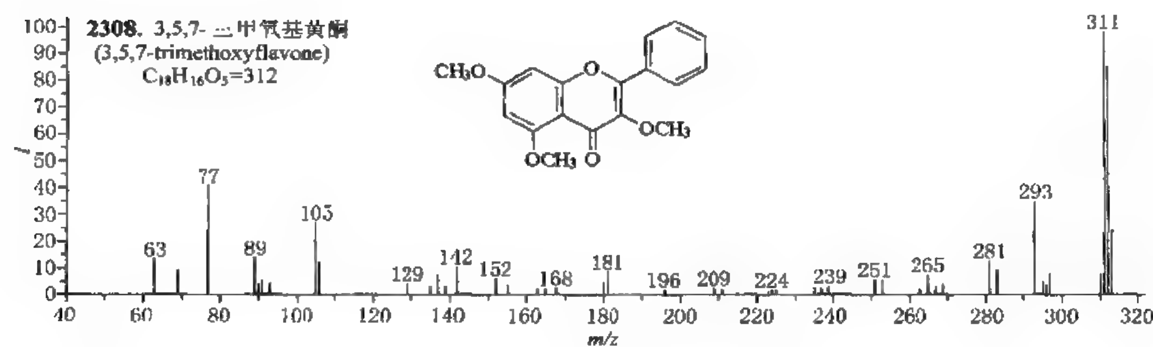

2303. 3,3',4',7-四甲氧基黄酮
(3,3',4',7-tetramethoxyflavone)
C19H18O6=342
CH3O
OCH3
OCH3
OCH3
O
342
327
299
311
77
119
151
165
213
226
239
253
269
281
I
m/z

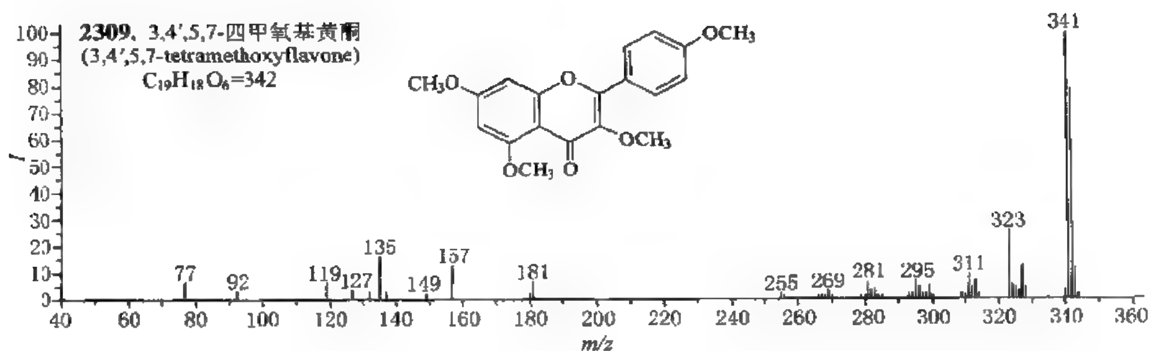

2304. 5-羟基-3,3',4',7-四甲氧基黄酮
(5-hydroxy-3,3',4',7-tetramethoxyflavone)
C19H18O7=358
CH3O
OCH3
OCH3
OCH3
OH
O
358
315
343
327
165
142
149
175
205
222
231
243
255
269
285
297
I
m/z

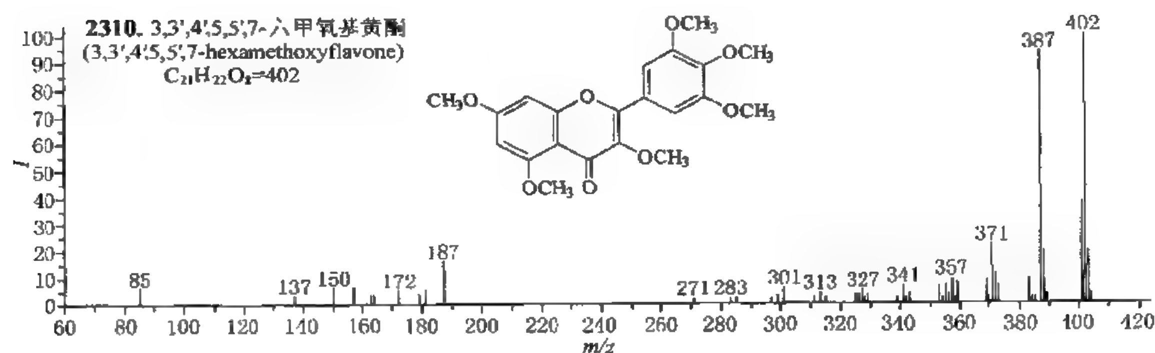

2305. 羟基阿亚黄酮 B
(oxyayanin-B)
C18H16O8=360
OCH3
CH3O
OH
HO
OCH3
OH
O
135
151
166
180
269
271
283
301
311
325
343
360
I
m/z

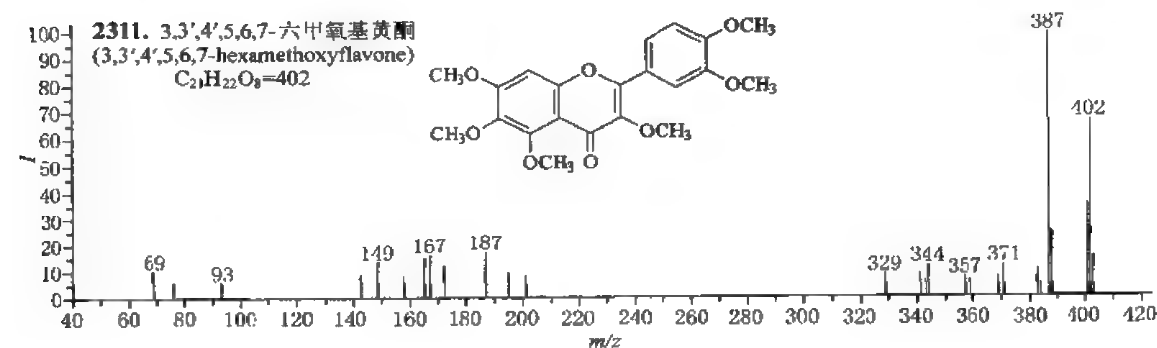

2306. 2′,3,5,7-四甲氧基黄酮
(2′,3,5,7-tetramethoxyflavone)
C19H18O6=342
CH3O
OCH3
OCH3 O
69
77
91
106
135
157
181
197
211
226
241
253
265
281
293
311
323
342
I
m/z


2307. 2′,3,4′,5,7-五甲氧基黄酮
(2′,3,4′,5,7-pentamethoxyflavone)
C20H20O7=372
OCH3
CH3O
OCH3
OCH3
OCH3 O
75
83
95
121
150
172
181
247
265
279
298
311
323
341
357
372
I
m/z


2308. 3,5,7-三甲氧基黄酮
(3,5,7-trimethoxyflavone)
C18H16O5=312
CH3O
OCH3
OCH3 O
63
77
89
105
129
142
152
168
181
196
209
224
239
251
265
281
293
311
I
m/z

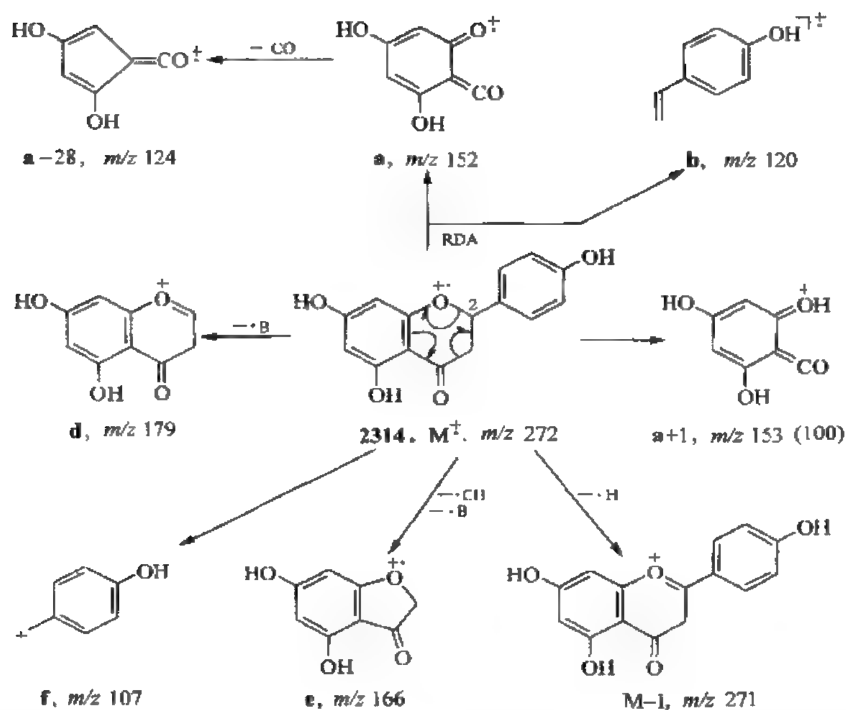


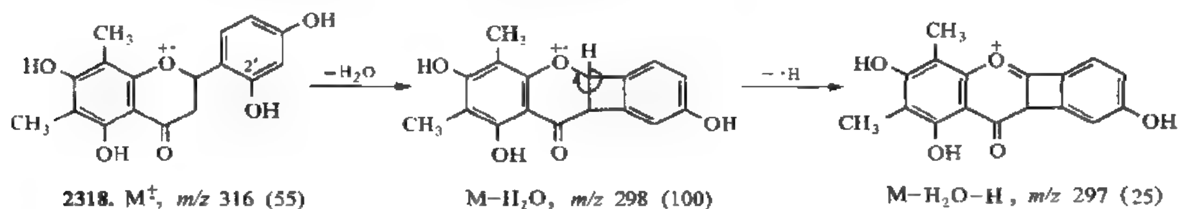




## 第二节　黄烷酮类

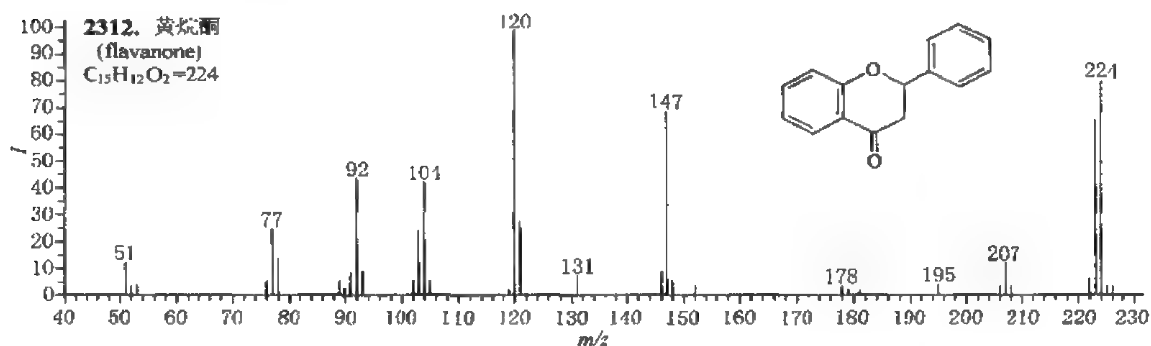
(1) 黄烷酮（2312）本身和羟基取代的黄烷酮（2313～2316）的 M－H 离子较强，失去的氢原子应来自 $C_2$，离子 **a**，**a**+1，**b** 和 **a**－28 一般较强，离子 **b** 比相应的黄酮类的离子 **b** 多两个质量数。区别于黄酮类，黄烷酮尚有自己的特征裂解，即能失去 B 环得离子 **d**，失去 B 环加一次甲基得离子 **e**，和存在着重排离子 **f**。以那灵黄烷酮（2314）为例，其裂解如下：

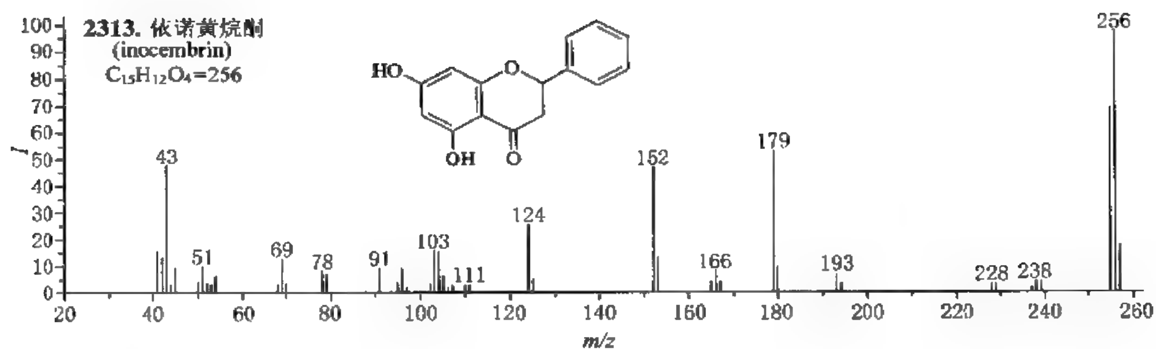


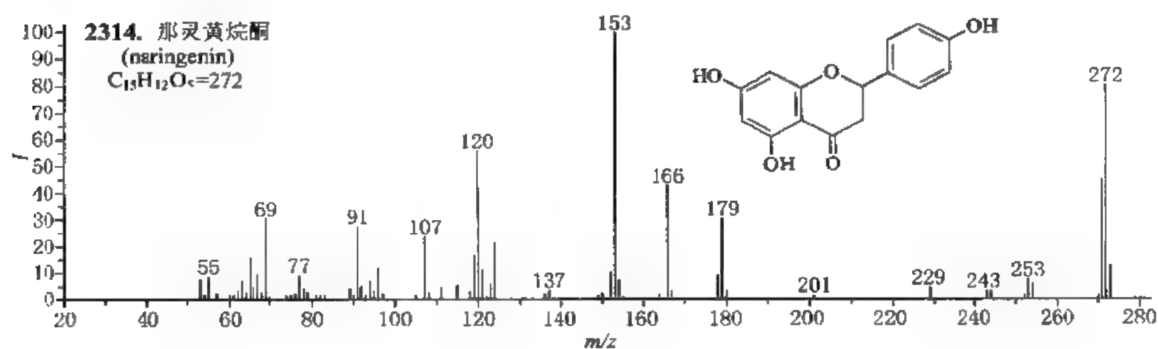

（2）$C_{2'}$羟基黄烷酮类（2317，2318）除上述裂解外，更有自己的特征裂解方式，即失水和再失氢原子所得离子很强，以2′-羟基杜鹃素（2318）为例：

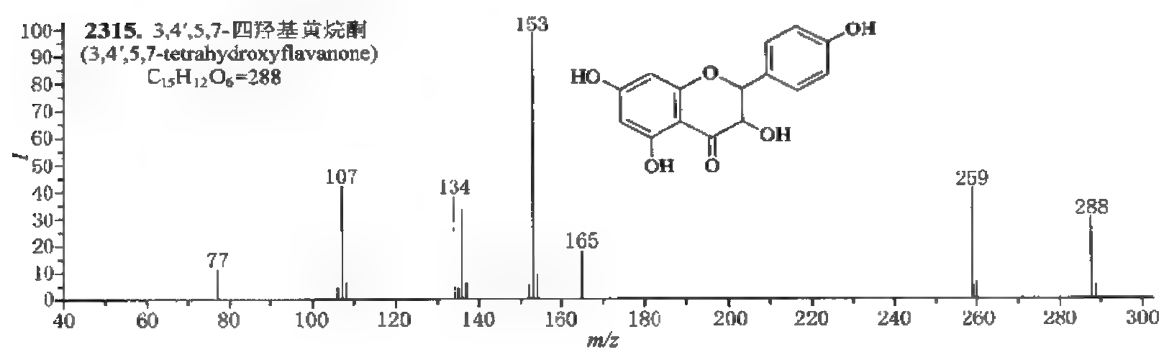


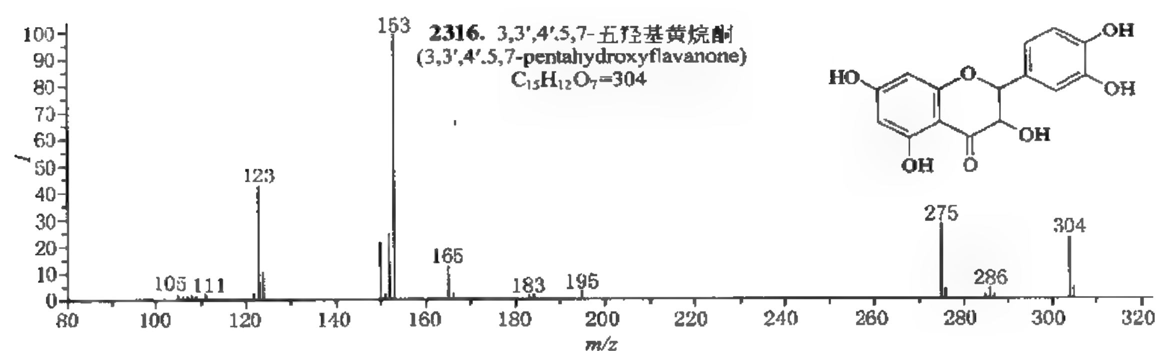

（3）甲氧基取代的黄烷酮类（2319～2323）一般RDA裂解增强，B环有甲氧基取代者，离子b加强。

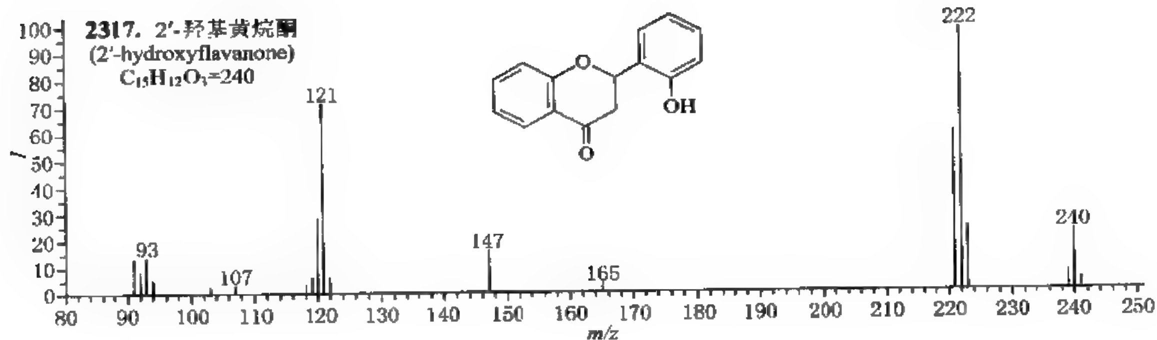


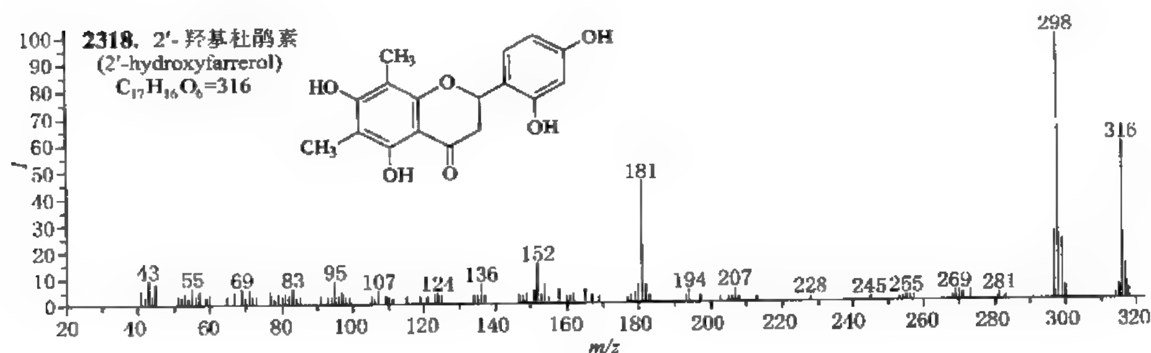

2313. 依诺黄烷酮
(inocembrin)
$C_{15}H_{12}O_4$=256
HO
O
OH
O
I
m/z
43
51
69
78
91
103
111
124
152
166
179
193
228
238
256

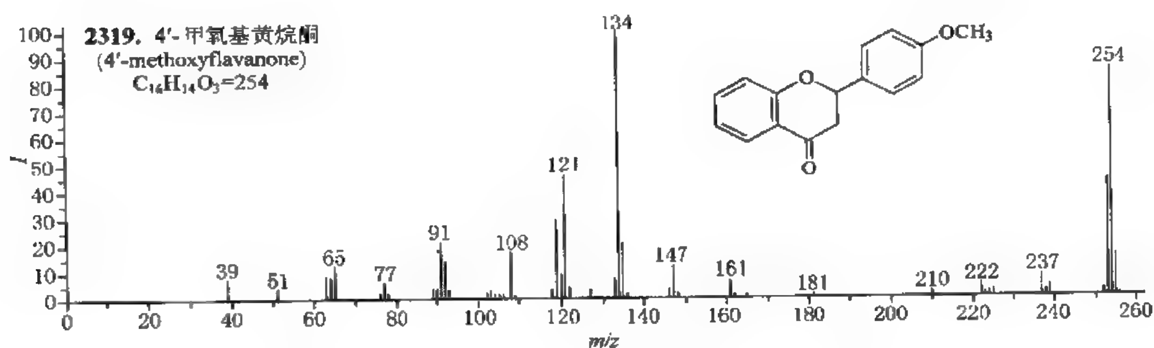

2314. 那灵黄烷酮
(naringenin)
$C_{15}H_{12}O_5$=272
HO
O
OH
OH
O
I
m/z
55
69
77
91
107
120
137
153
166
179
201
229
243
253
272

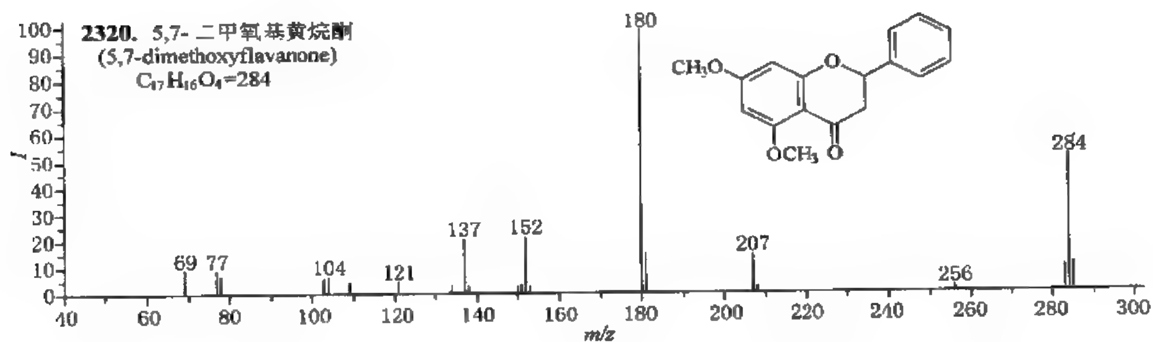

2315. 3,4′,5,7-四羟基黄烷酮
(3,4′,5,7-tetrahydroxyflavanone)
$C_{15}H_{12}O_6$=288
HO
O
OH
OH
OH
O
I
m/z
77
107
134
153
165
259
288

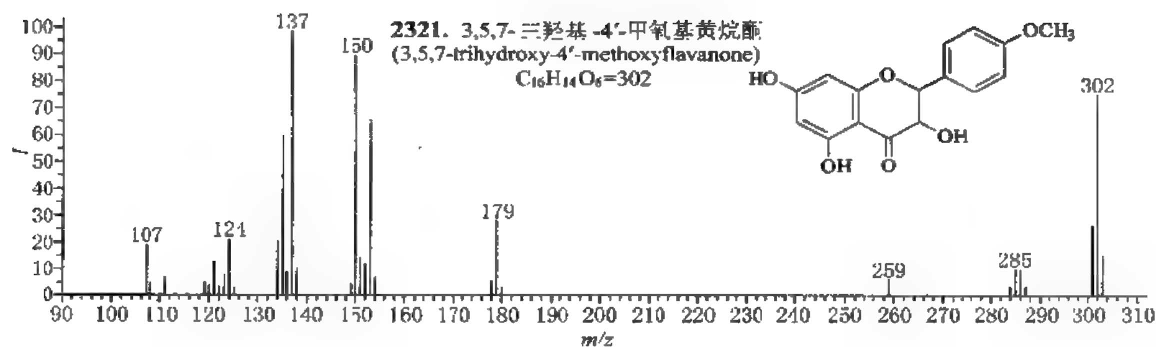

2316. 3,3′,4′,5,7-五羟基黄烷酮
(3,3′,4′,5,7-pentahydroxyflavanone)
$C_{15}H_{12}O_7$=304
HO
O
OH
OH
OH
OH
O
I
m/z
105
111
123
153
165
183
195
275
286
304

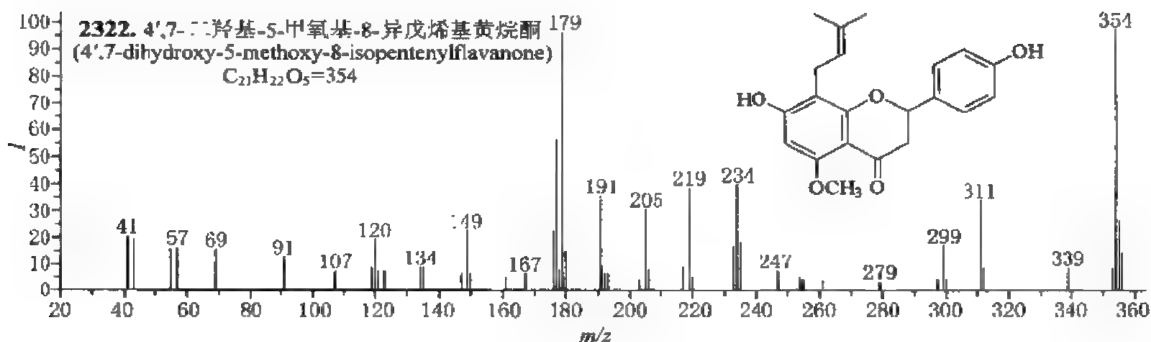

2317. 2′-羟基黄烷酮
(2′-hydroxyflavanone)
$C_{15}H_{12}O_3$=240
OH
O
222
121
147
93
107
165
240
m/z

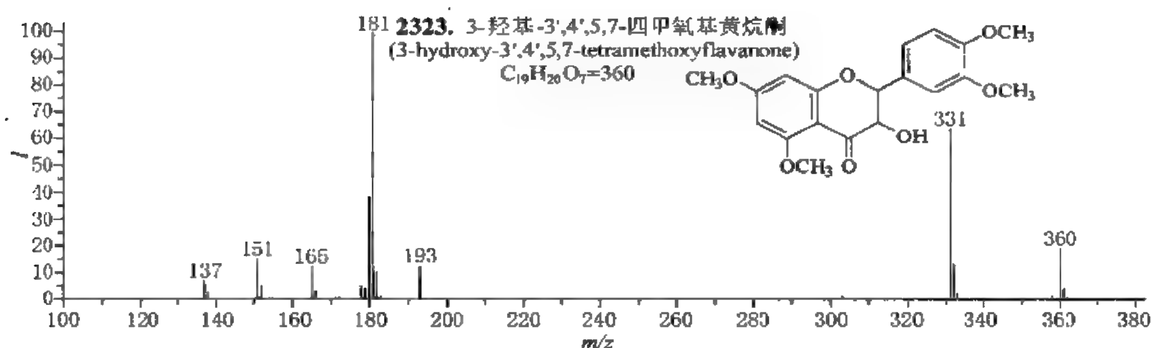

2318. 2′-羟基杜鹃素
(2′-hydroxyfarrerol)
$C_{17}H_{16}O_6$=316
CH₃
HO
CH₃
OH
OH
OH
O
298
316
181
152
43
55
69
83
95
107
124
136
194
207
228
245
255
269
281
m/z


2319. 4′-甲氧基黄烷酮
(4′-methoxyflavanone)
$C_{16}H_{14}O_3$=254
OCH₃
O
134
254
121
147
108
91
65
39
51
77
161
181
210
222
237
m/z


2320. 5,7-二甲氧基黄烷酮
(5,7-dimethoxyflavanone)
$C_{17}H_{16}O_4$=284
CH₃O
OCH₃
O
180
284
137
152
207
69
77
104
121
256
m/z



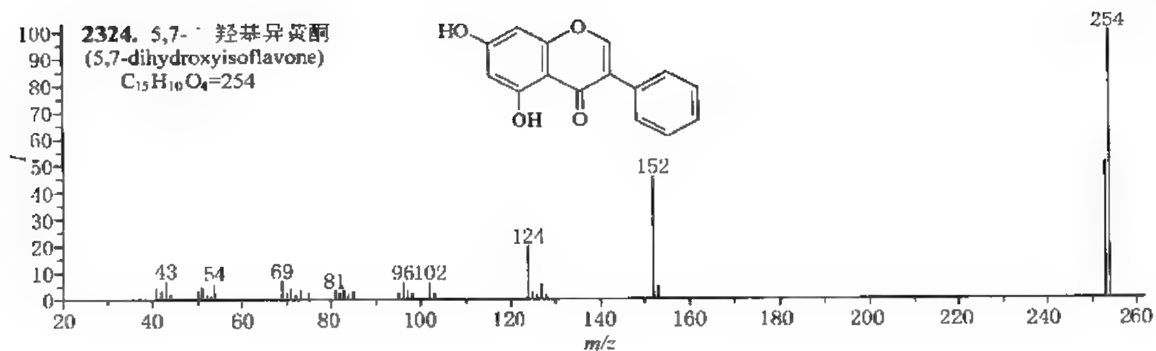



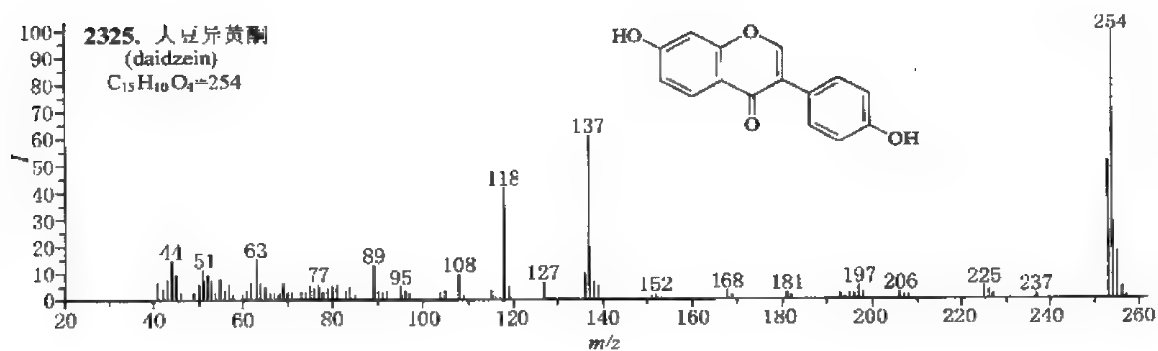

## 第三节　异黄酮、双黄酮类

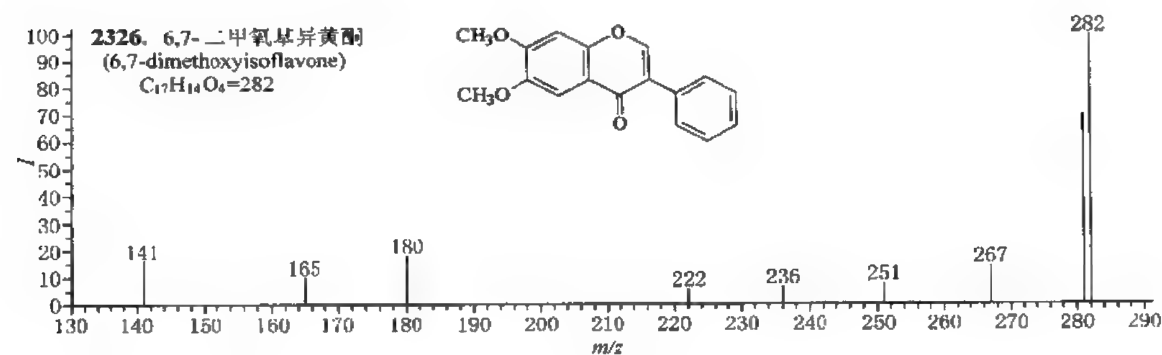
### 一、异黄酮类

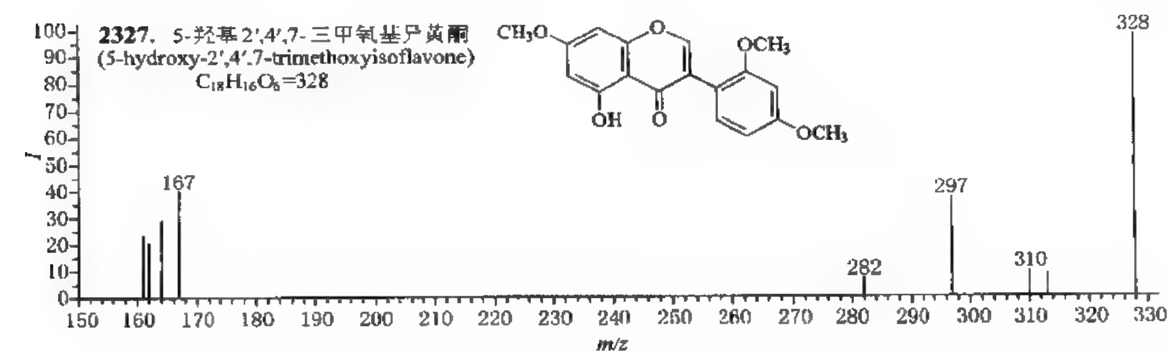
异黄酮类（2324～2332）的裂解方式与黄酮类的基本相同，离子 M－H，**a**，**a**＋1，**a**－28 和 **b** 都存在；有二甲基取代的色烯环时，M－$CH_3$ 离子特别强；有异戊烯基取代时，有强的 M－$C_3H_7$和 M－$C_4H_7$ 离子；有 $C_{2'}$ 甲氧基取代时，M－$OCH_3$ 离子较强。

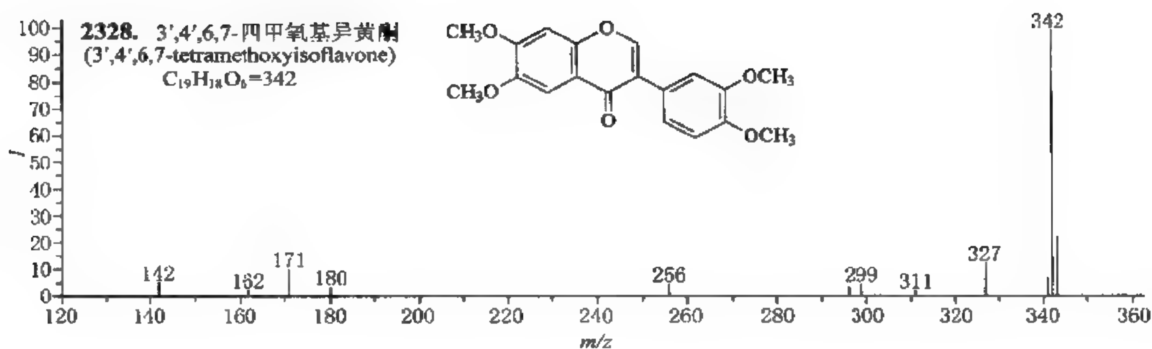
异黄烷酮（2334）的裂解方式基本与异黄酮的一致。


2324. 5,7-二羟基异黄酮
(5,7-dihydroxyisoflavone)
$C_{15}H_{10}O_4$=254
HO
O
OH
O
254
152
124
43
54
69
81
96102
I
m/z

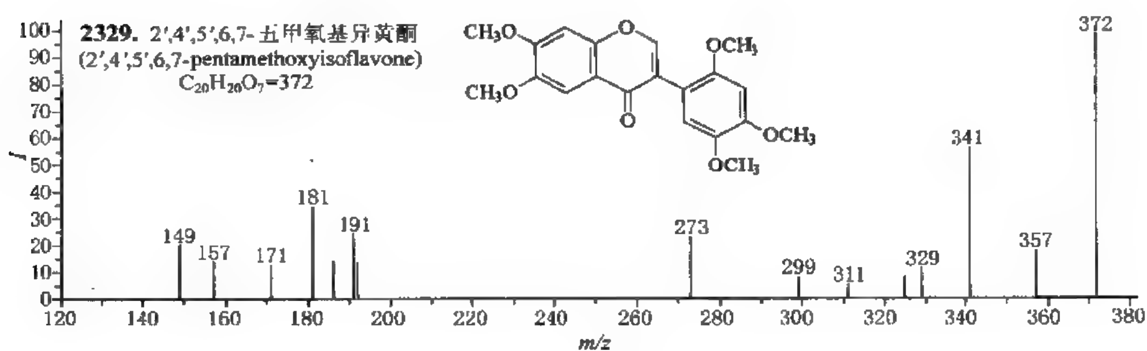

2325. 大豆异黄酮
(daidzein)
$C_{15}H_{10}O_4$=254
HO
O
O
OH
254
137
118
44
51
63
77
89
95
108
127
152
168
181
197
206
225
237
I
m/z


2326. 6,7-二甲氧基异黄酮
(6,7-dimethoxyisoflavone)
$C_{17}H_{14}O_4$=282
$CH_3O$
$CH_3O$
O
O
282
141
165
180
222
236
251
267
I
m/z

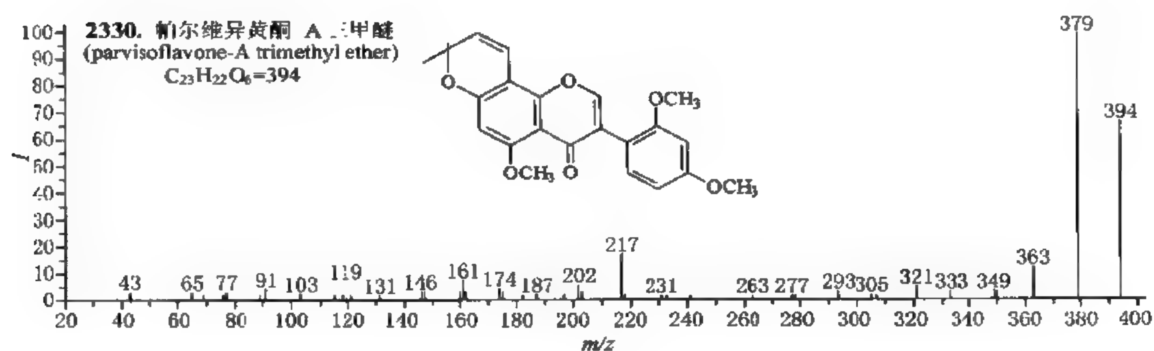

2327. 5-羟基2',4',7-三甲氧基异黄酮
(5-hydroxy-2',4'.7-trimethoxyisoflavone)
$C_{18}H_{16}O_5$=328
$CH_3O$
O
$OCH_3$
OH
O
$OCH_3$
328
167
297
282
310
I
m/z



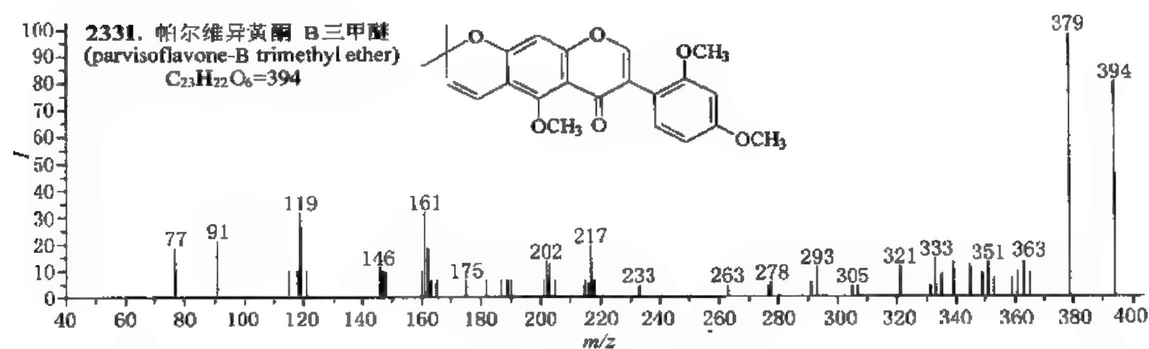
2328. 3′,4′,6,7-四甲氧基异黄酮
(3′,4′,6,7-tetramethoxyisoflavone)
$C_{19}H_{18}O_6$=342
CH3O
CH3O
OCH3
OCH3
O
O
342
327
311
299
256
180
171
162
142
I
m/z

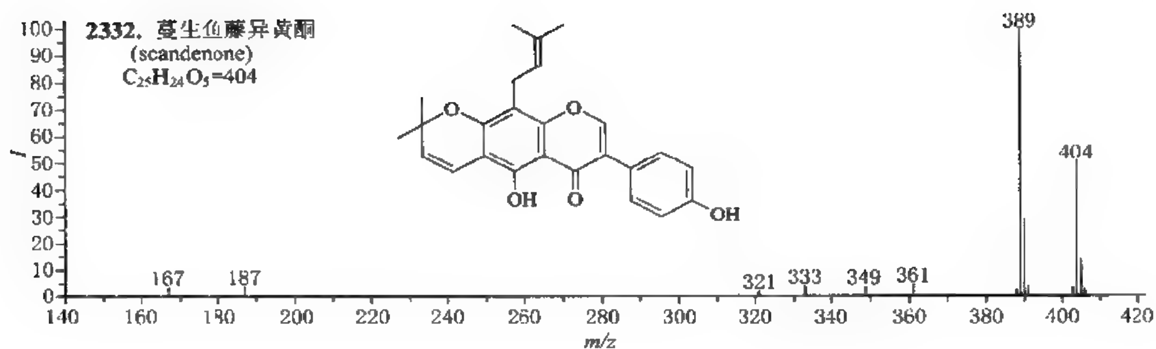
2329. 2′,4′,5′,6,7-五甲氧基异黄酮
(2′,4′,5′,6,7-pentamethoxyisoflavone)
$C_{20}H_{20}O_7$=372
CH3O
CH3O
OCH3
OCH3
OCH3
O
O
372
357
341
329
311
299
273
191
181
171
157
149
I
m/z

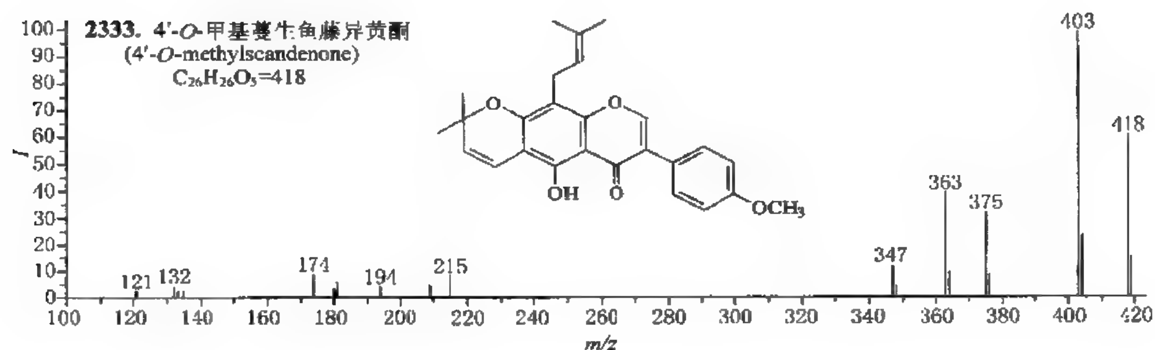



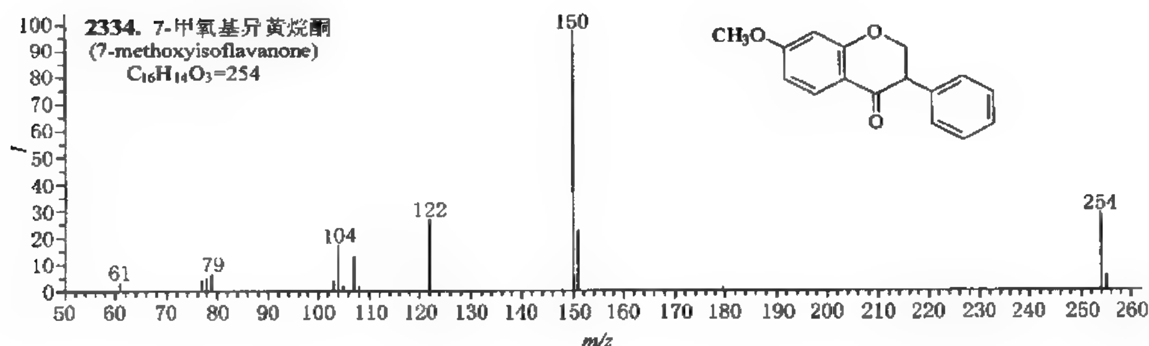
2330. 帕尔维异黄酮 A 三甲醚
(parvisoflavone-A trimethyl ether)
$C_{23}H_{22}O_6$=394
OCH3
OCH3
OCH3
O
O
O
379
394
363
349
333
321
305
293
277
263
231
217
202
187
174
161
146
131
119
103
91
77
65
43
I
m/z

2331. 帕尔维异黄酮 B三甲醚
(parvisoflavone-B trimethyl ether)
$C_{23}H_{22}O_6$=394
OCH3
OCH3
OCH3
O
O
O
379
394
363
351
333
321
305
293
278
263
233
217
202
175
161
146
119
91
77
I
m/z



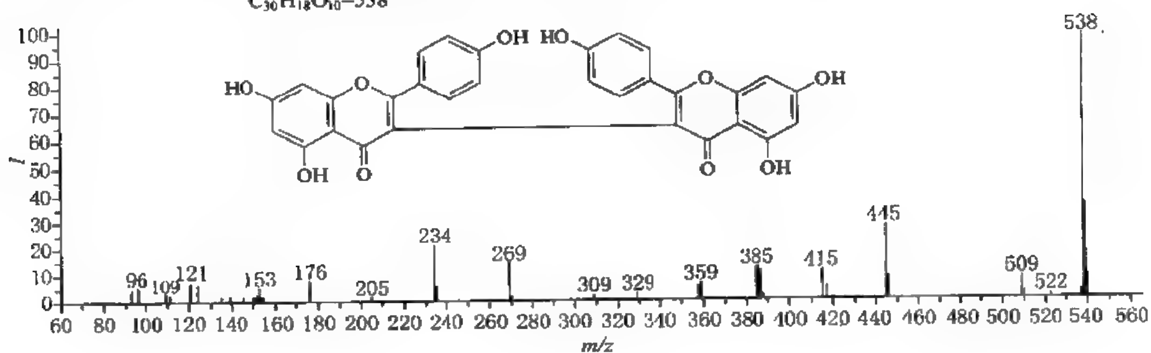



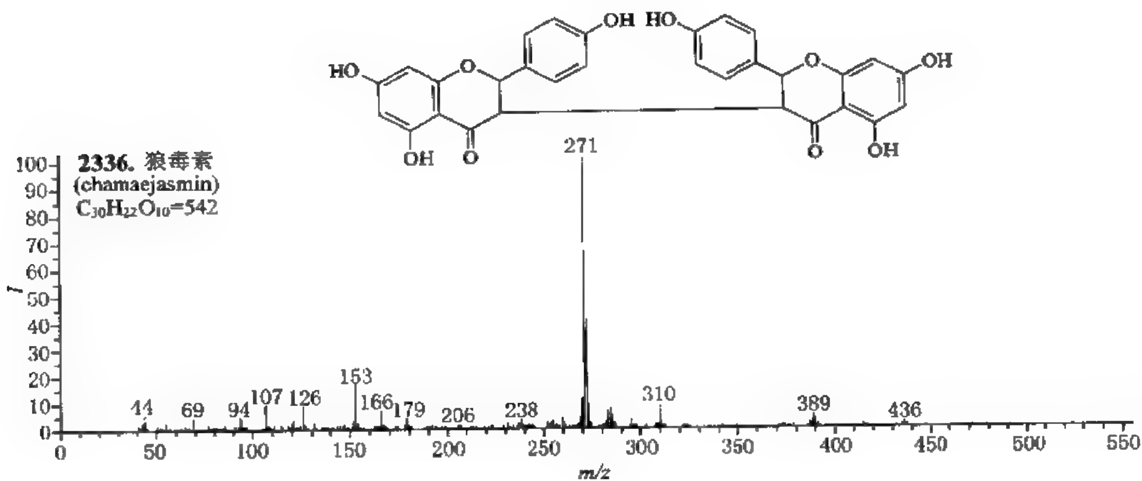




## 二、双黄酮类

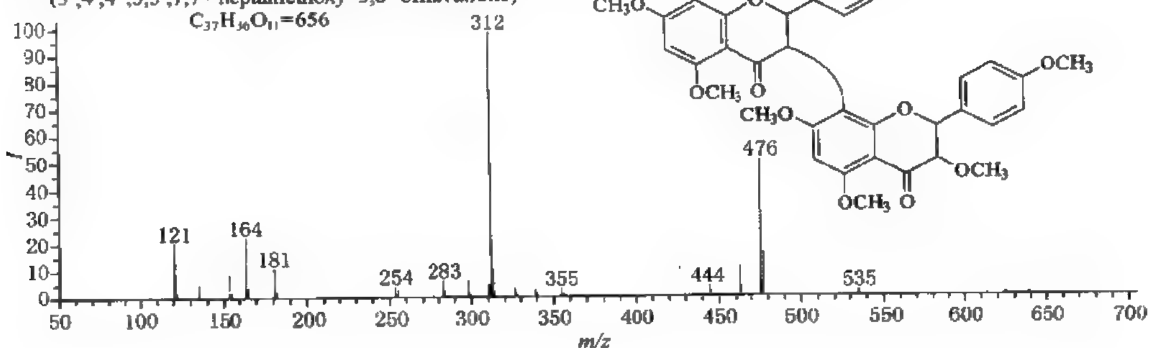
双黄酮类（2335～2338）的裂解方式主要是依次进行两个单元 C 环的 RDA 裂解，分别得离子 $a^1$、$b^1$ 和 $a^2$、$b^2$。根据这些离子可以判断两个单元大致的连接位置。另外，具有 5,7-二羟基取代的黄烷酮单元者（2336～2338）常能见到失去 B 环或含有 B 环的离子，也能见到间苯三酚离子 $m/z$ 126，若 B 环为对位单羟基取代时，还能出现苯酚离子 $m/z$ 94。

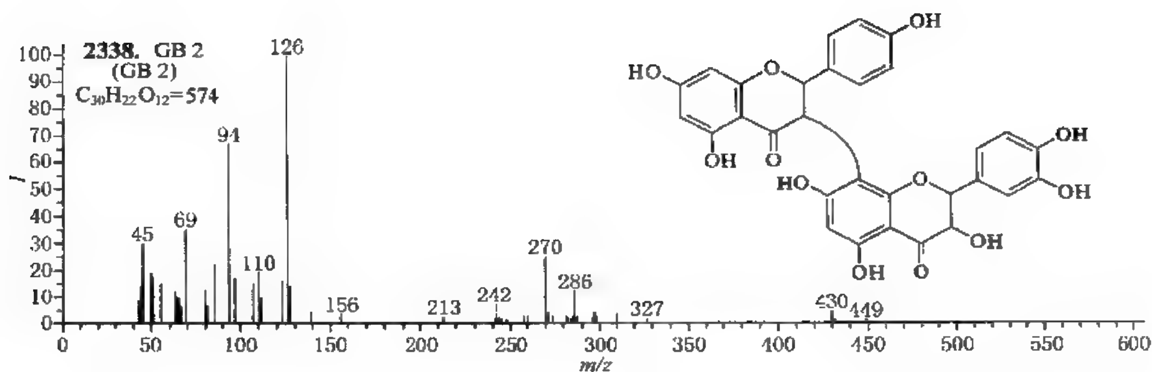
**2335.** 4′,4‴,5,5″,7,7″-六羟基-3,3″-双黄酮 (4′,4‴,5,5″,7,7″-hexahydroxy-3,3″-biflavone)
$C_{30}H_{18}O_{10}$=538




**2337.** 3″,4′,4‴,5,5″,7,7″-七甲氧基-3,8″-双黄烷酮
(3″,4′,4‴,5,5″,7,7″-heptamethoxy-3,8″-biflavanone)
$C_{37}H_{36}O_{11}$=656

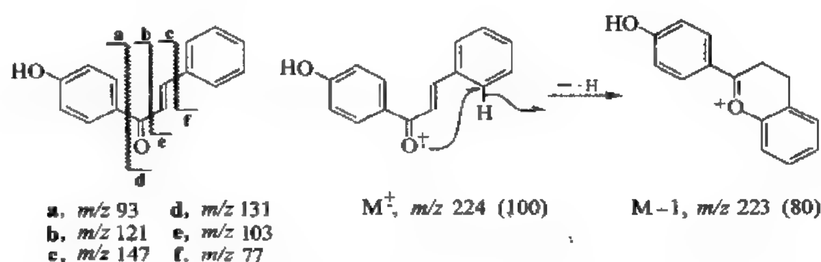




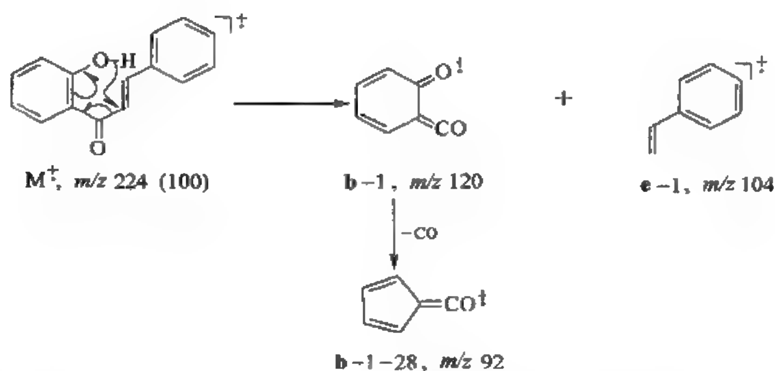

## 第四节　查耳酮、鱼藤酮类

### 一、查耳酮类

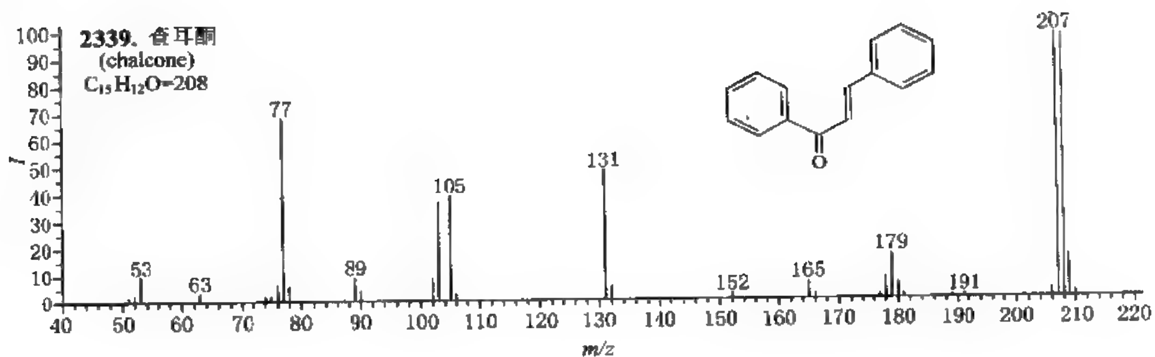
查耳酮类（2339～2351）在EI质谱中连接两个苯环的三个单键都能裂解，生成三对互补离子，即**a**和**d**，**b**和**e**以及**c**和**f**。另外，查耳酮类的M－H离子很强，失去的氢原子来自$C_{2'}$，生成的离子是一个很大的共轭体系，举例：



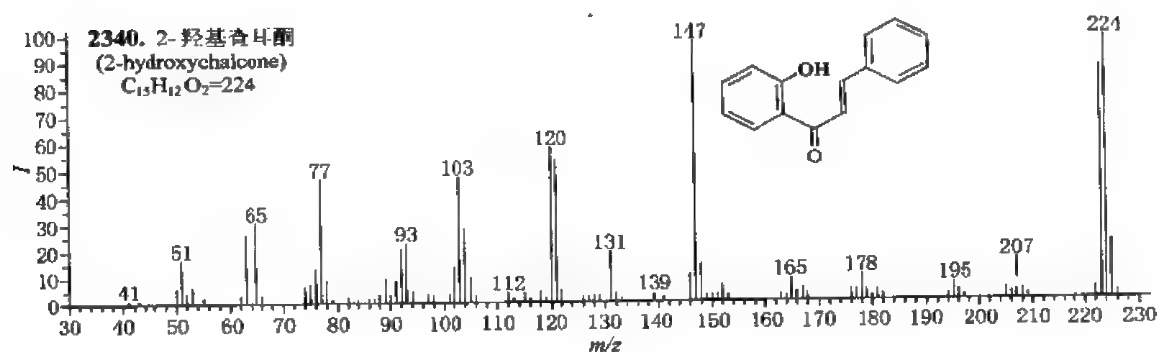

具有$C_2$羟基的化合物还有**b**－1和**e**+1离子，这里发生了氢重排。生成的离子**b**－1还能失去一氧化碳。例：



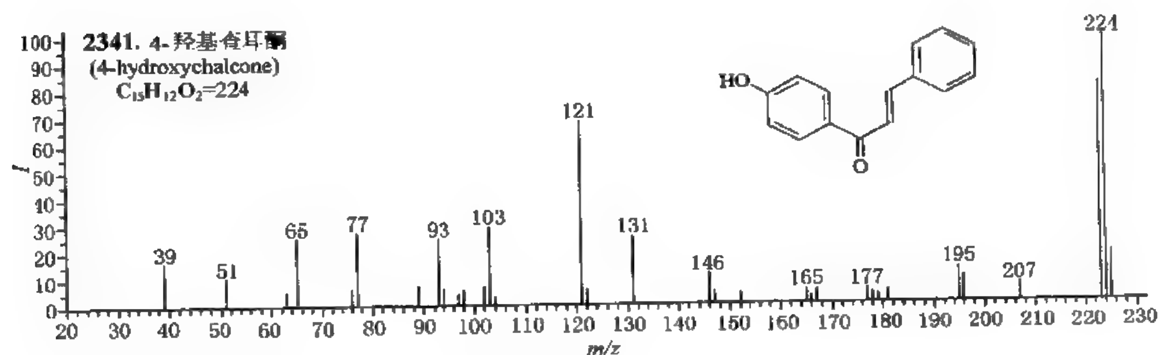

有的化合物生成的离子**f**还能加1个氢，以满足芳香体系的需要。



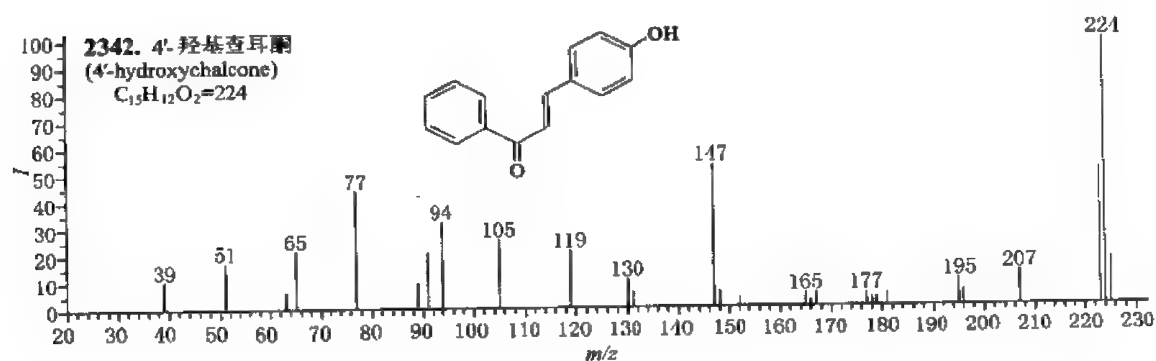
2339. 查耳酮
(chalcone)
$C_{15}H_{12}O$=208
O
100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0
I
53
63
77
89
105
131
152
165
179
191
207
40 50 60 70 80 90 100 110 120 130 140 150 160 170 180 190 200 210 220
m/z

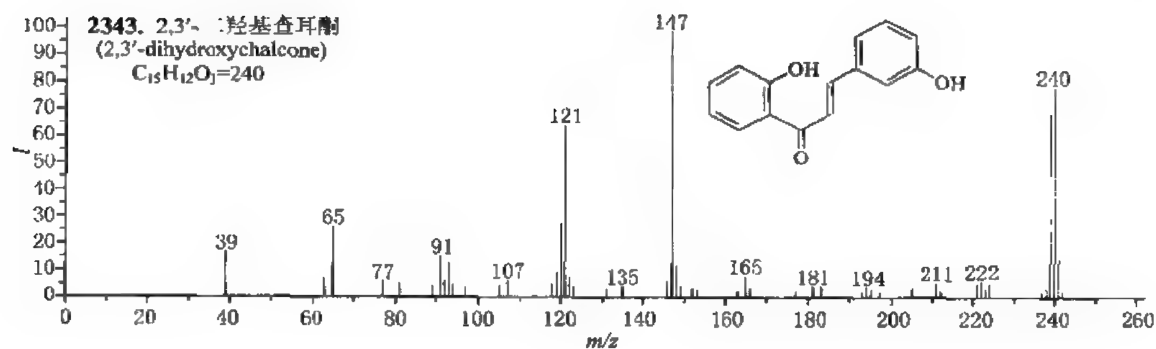
2340. 2-羟基查耳酮
(2-hydroxychalcone)
$C_{15}H_{12}O_2$=224
OH
O
100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0
I
41
51
65
77
93
103
112
120
131
139
147
165
178
195
207
224
30 40 50 60 70 80 90 100 110 120 130 140 150 160 170 180 190 200 210 220 230
m/z

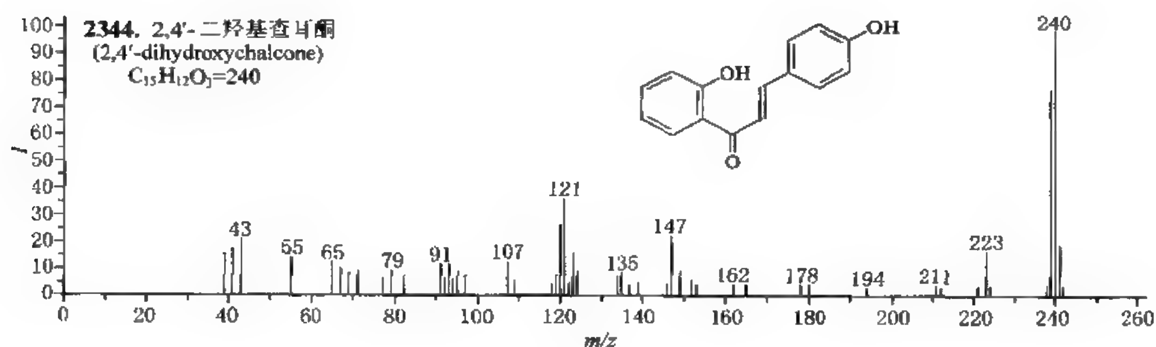



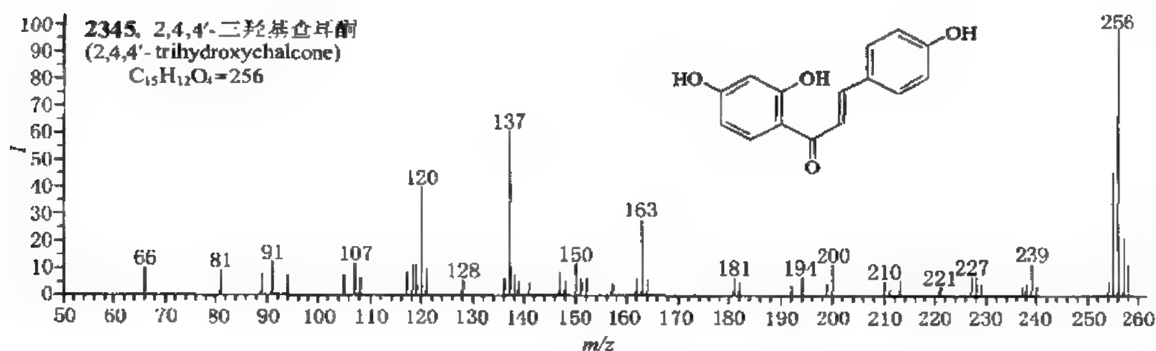
2341. 4-羟基查耳酮
(4-hydroxychalcone)
$C_{15}H_{12}O_2$=224
HO
O
100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0
I
39
51
65
77
93
103
121
131
146
165
177
195
207
224
20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120 130 140 150 160 170 180 190 200 210 220 230
m/z

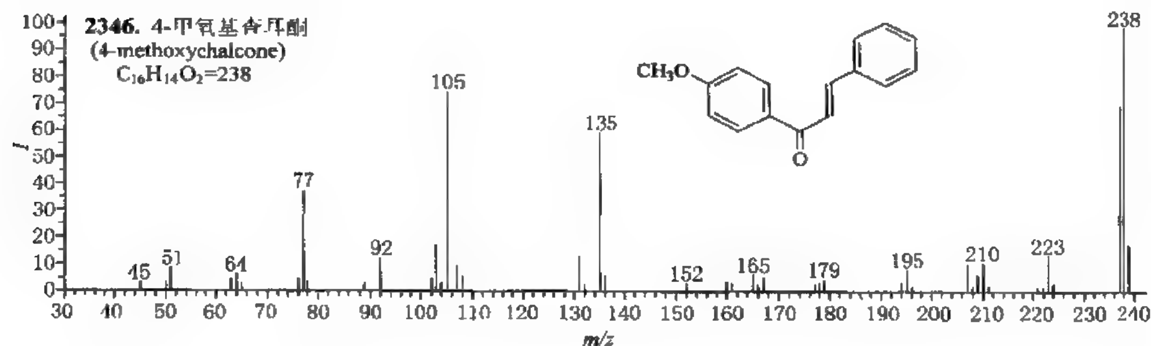



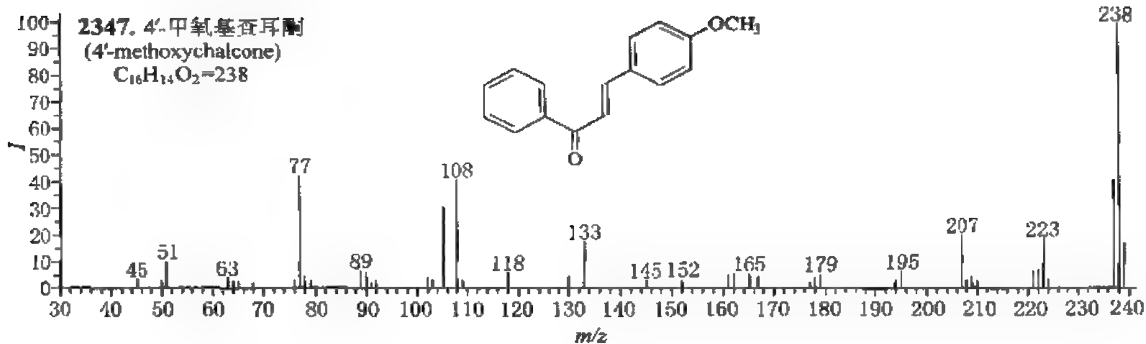
2342. 4'-羟基查耳酮
(4'-hydroxychalcone)
$C_{15}H_{12}O_2$=224
OH
O
100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0
I
39
51
65
77
94
105
119
130
147
165
177
195
207
224
20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120 130 140 150 160 170 180 190 200 210 220 230
m/z

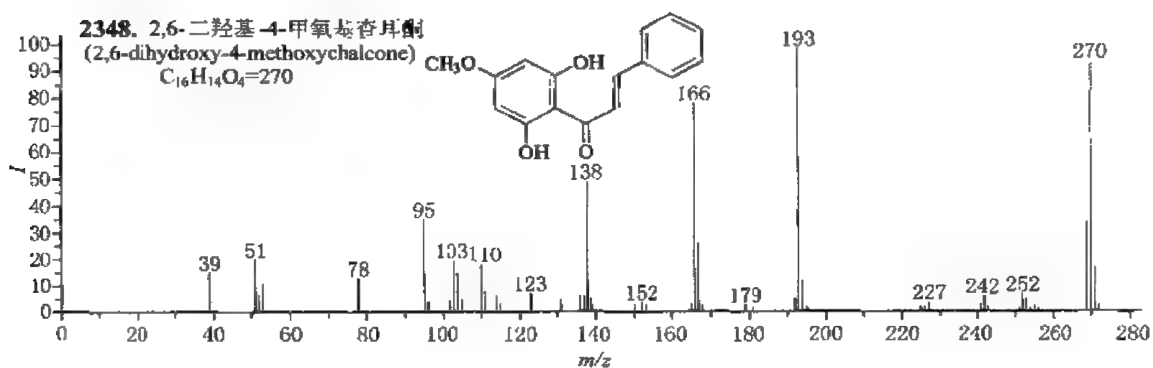

2343. 2,3′-二羟基查耳酮
(2,3′-dihydroxychalcone)
$C_{15}H_{12}O_3$=240
OH
OH
O
147
121
240
65
39
91
77
107
135
165
181
194
211
222
I
m/z

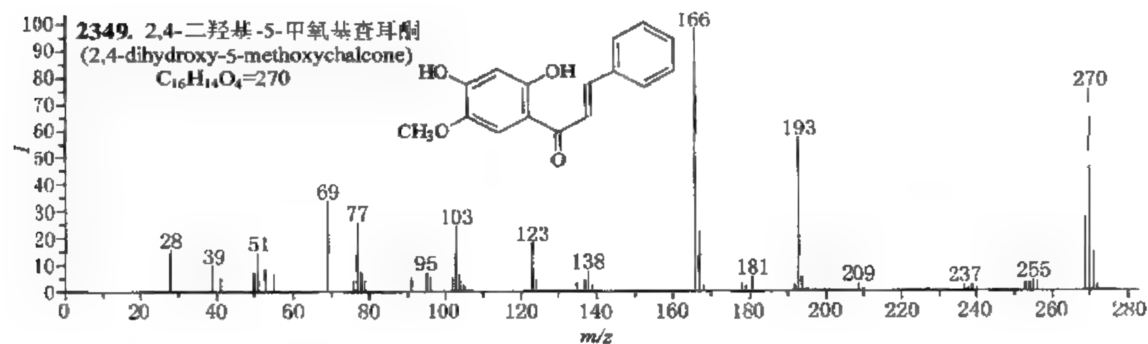

2344. 2,4′-二羟基查耳酮
(2,4′-dihydroxychalcone)
$C_{15}H_{12}O_3$=240
OH
OH
O
240
121
147
43
55
65
79
91
107
135
162
178
194
211
223
I
m/z

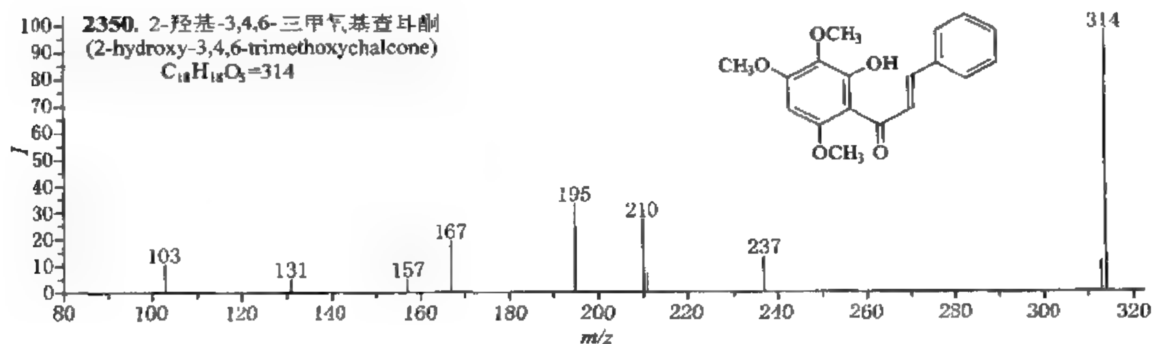

2345. 2,4,4′-三羟基查耳酮
(2,4,4′-trihydroxychalcone)
$C_{15}H_{12}O_4$=256
HO
OH
OH
O
256
137
120
163
66
81
91
107
128
150
181
194
200
210
221
227
239
I
m/z

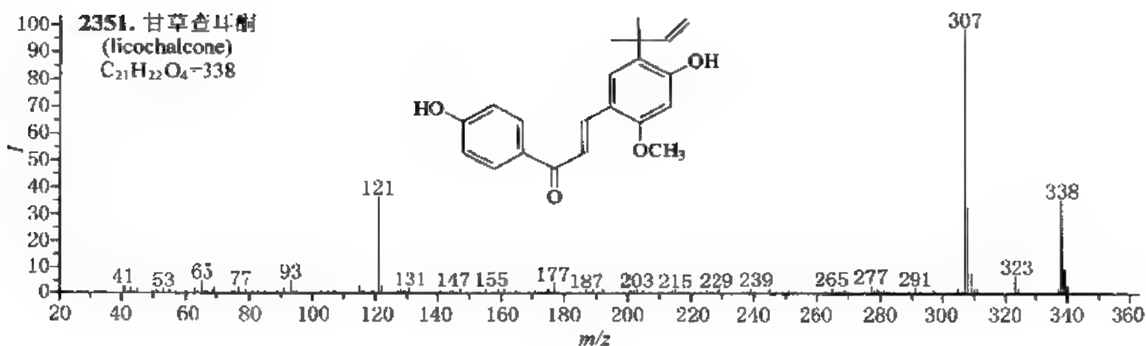

2346. 4-甲氧基查耳酮
(4-methoxychalcone)
$C_{16}H_{14}O_2$=238
$CH_3O$
O
238
105
135
77
45
51
64
92
152
165
179
195
210
223
I
m/z


2347. 4'-甲氧基查耳酮
(4'-methoxychalcone)
C16H14O2=238
OCH3
O
m/z


2348. 2,6-二羟基-4-甲氧基查耳酮
(2,6-dihydroxy-4-methoxychalcone)
C16H14O4=270
CH3O
OH
OH
O
m/z

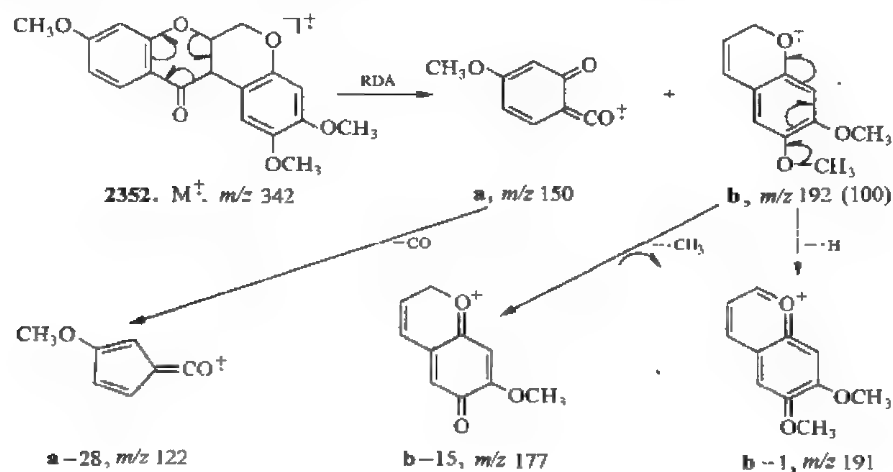

2349. 2,4-二羟基-5-甲氧基查耳酮
(2,4-dihydroxy-5-methoxychalcone)
C16H14O4=270
HO
OH
CH3O
O
m/z

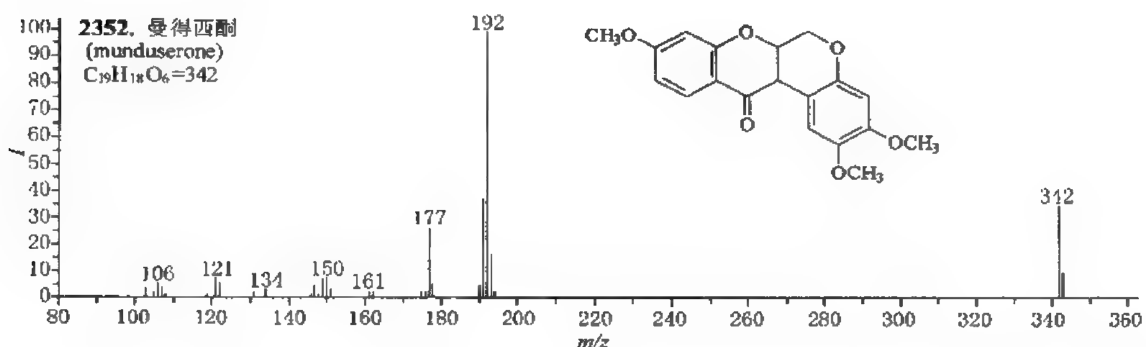

2350. 2-羟基-3,4,6-三甲氧基查耳酮
(2-hydroxy-3,4,6-trimethoxychalcone)
C18H18O5=314
OCH3
CH3O
OH
OCH3
O
m/z

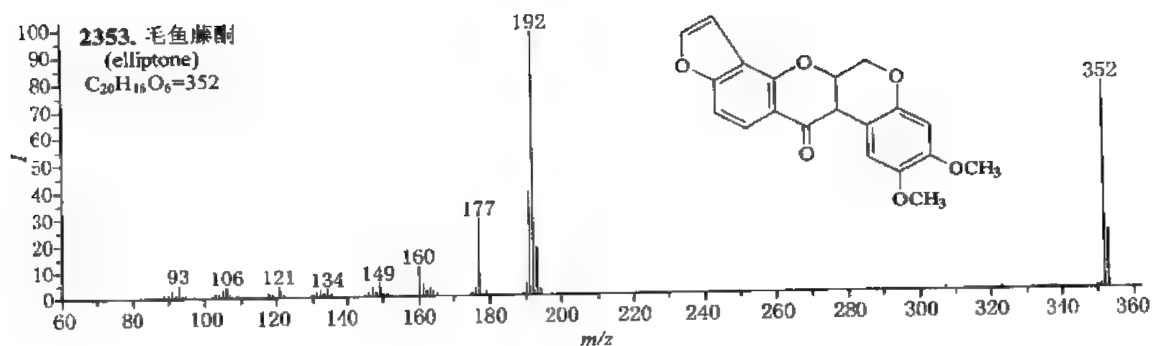


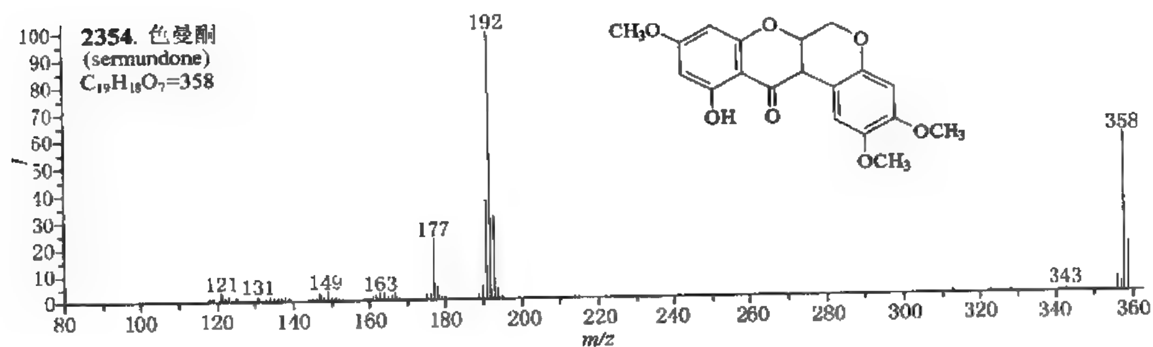

## 二、鱼藤酮类

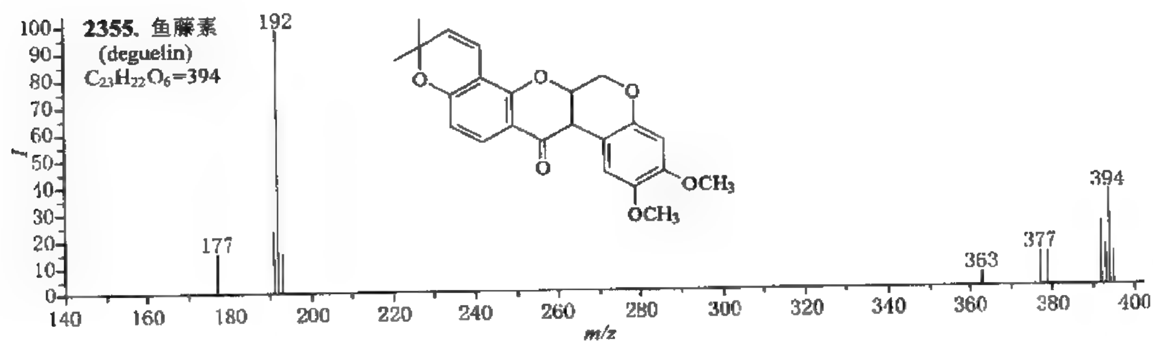
鱼藤酮类（2352～2356）的裂解方式类似于黄酮、黄烷酮或异黄酮，例如：

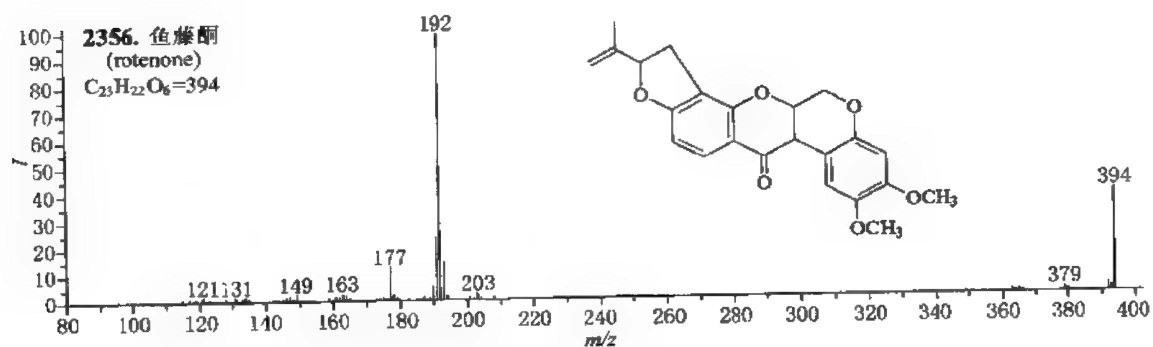



2353. 毛鱼藤酮
(elliptone)
C20H16O6=352
192
352
177
160
149
134
121
106
93
OCH3
OCH3
I
m/z


2354. 色曼酮
(sermundone)
C19H18O7=358
192
358
177
163
149
131
121
343
CH3O
OH
OCH3
OCH3
I
m/z

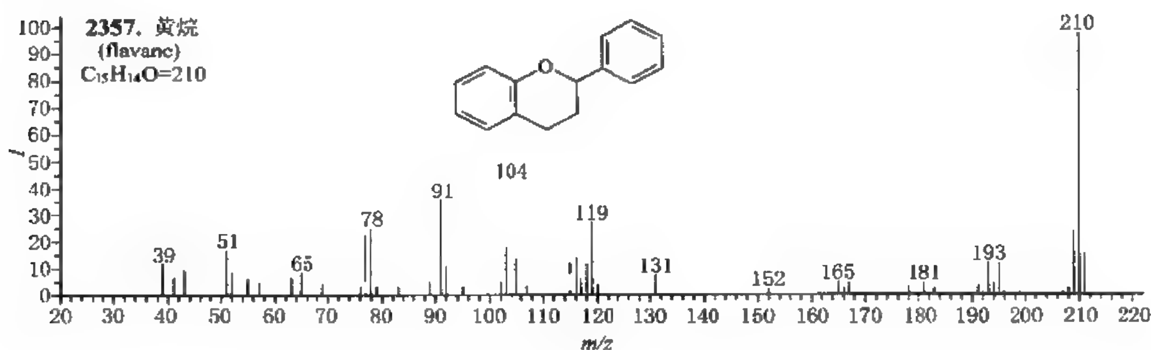

2355. 鱼藤素
(deguelin)
C23H22O6=394
192
394
377
363
177
OCH3
OCH3
I
m/z

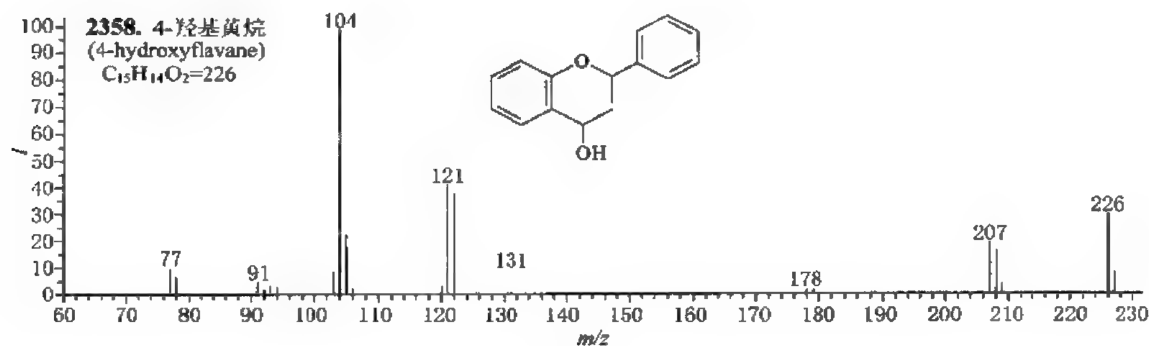

2356. 鱼藤酮
(rotenone)
C23H22O6=394
192
394
379
203
177
163
149
121
131
OCH3
OCH3
I
m/z

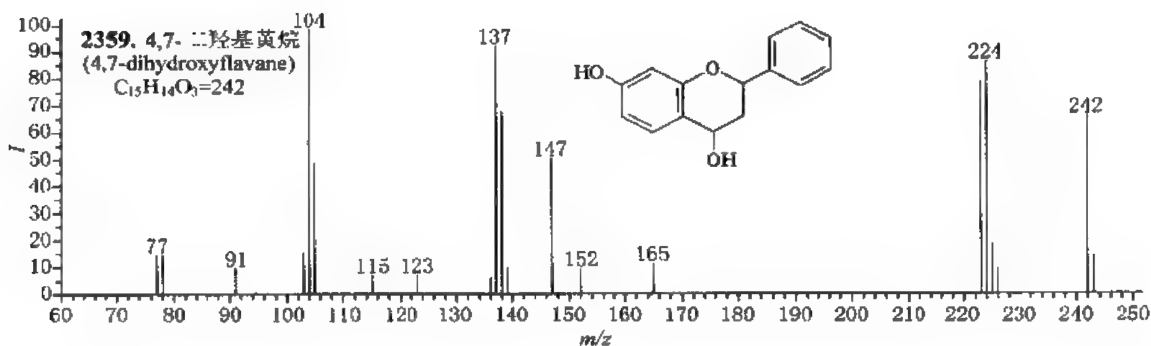
# 第五节　黄烷及黄酮甙类

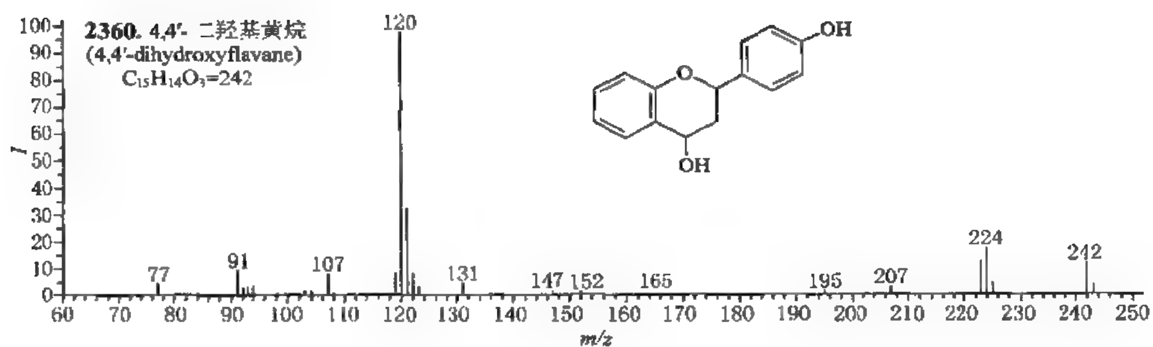
## 一、黄　烷　类

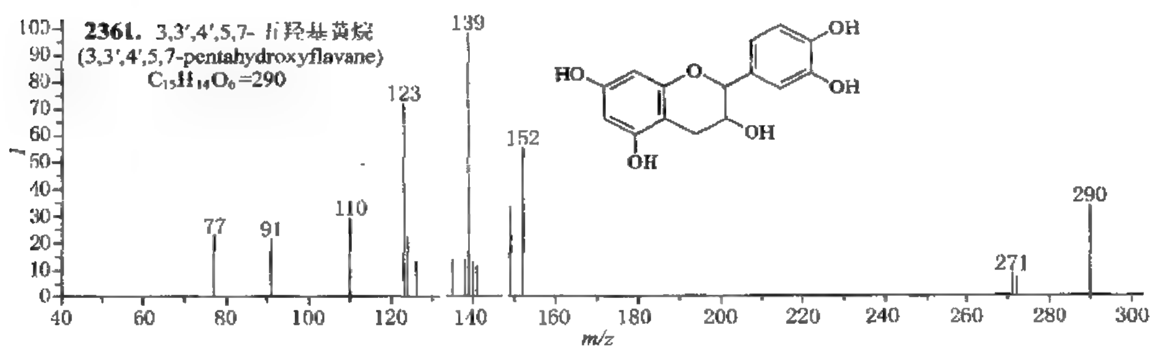
黄烷类（2357～2371）的裂解方式类似黄酮，C 环 RDA 裂解生成离子 **a**，**a**+1，**b** 和 **c**，但大多数是离子 **b** 很强。另外，具有 $C_3$、$C_4$ 羟基取代者，常能失水，失水离子 M－18 还能失去 B 环及其取代基。双黄烷类在 C 或 C′ 环中无第二个双键时，也能进行两次 RDA 裂解，产生的离子依两个单元的连接方式而定。

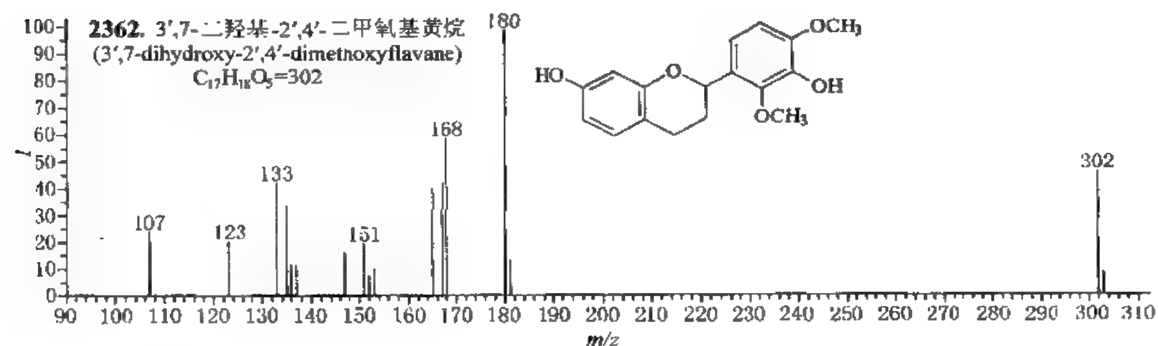


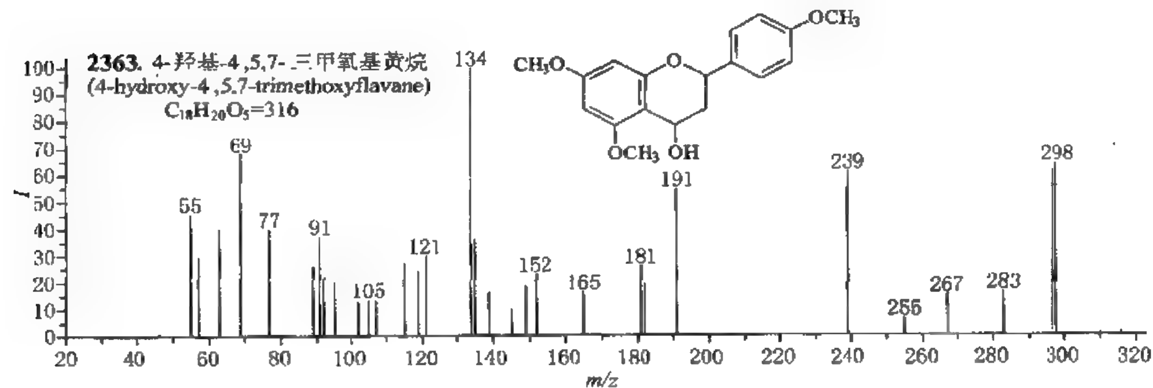



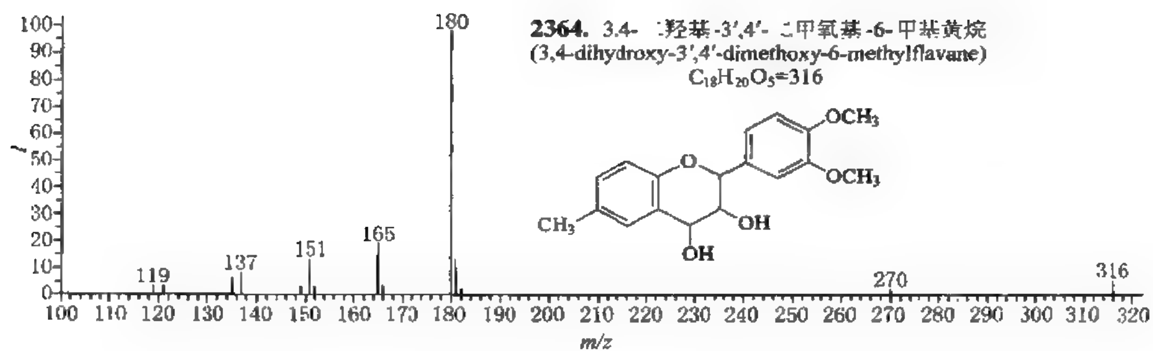



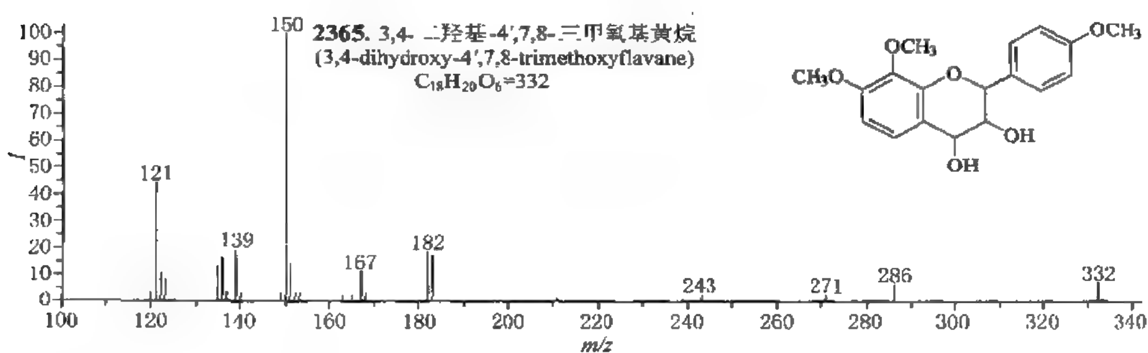

2360. 4,4'-二羟基黄烷
(4,4'-dihydroxyflavane)
C15H14O3=242
OH
OH
120
224
242
77
91
107
131
147 152
165
195
207
m/z
I

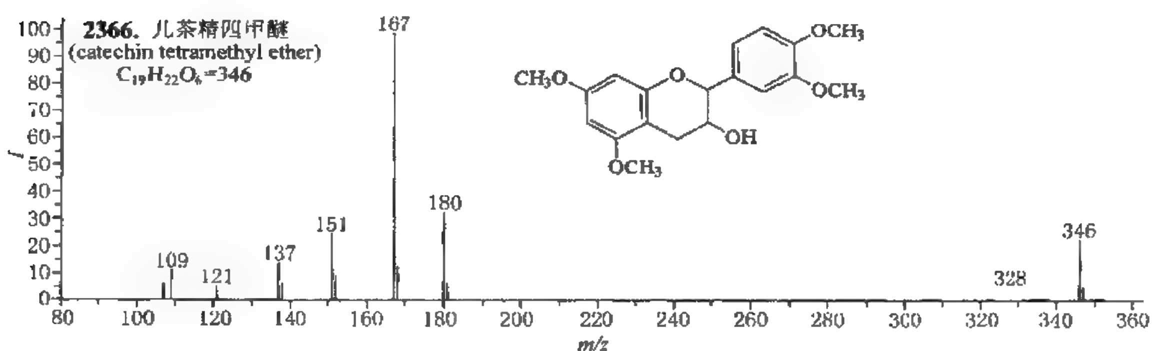

2361. 3,3',4',5,7-五羟基黄烷
(3,3',4',5,7-pentahydroxyflavane)
C15H14O6=290
HO
OH
OH
OH
OH
139
123
152
110
77
91
290
271
m/z
I

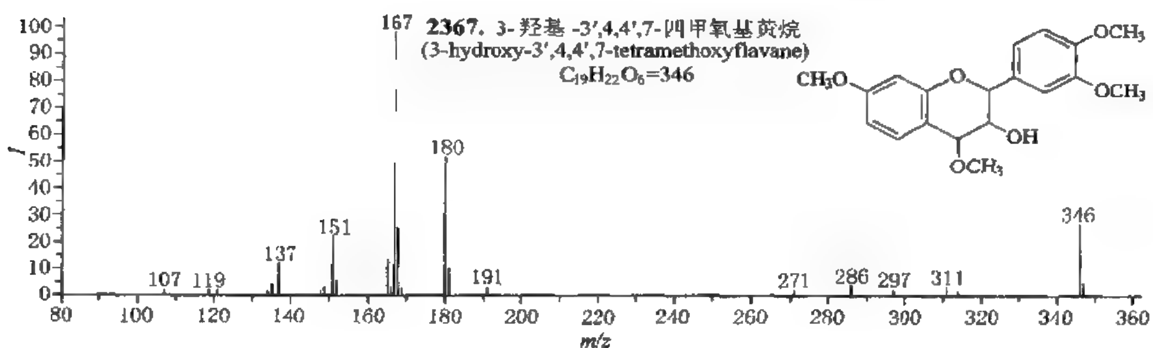

2362. 3',7-二羟基-2',4'-二甲氧基黄烷
(3',7-dihydroxy-2',4'-dimethoxyflavane)
C17H18O5=302
HO
OCH3
OH
OCH3
180
168
133
107
123
151
302
m/z
I

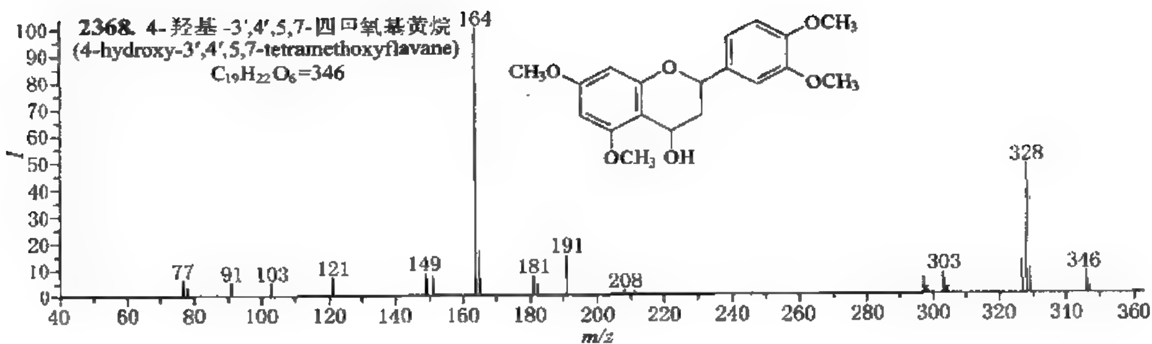

2363. 4-羟基-4',5,7-三甲氧基黄烷
(4-hydroxy-4',5,7-trimethoxyflavane)
C18H20O5=316
CH3O
OCH3
OCH3
OH
134
69
55
77
91
105
121
152
165
181
191
239
255
267
283
298
m/z
I

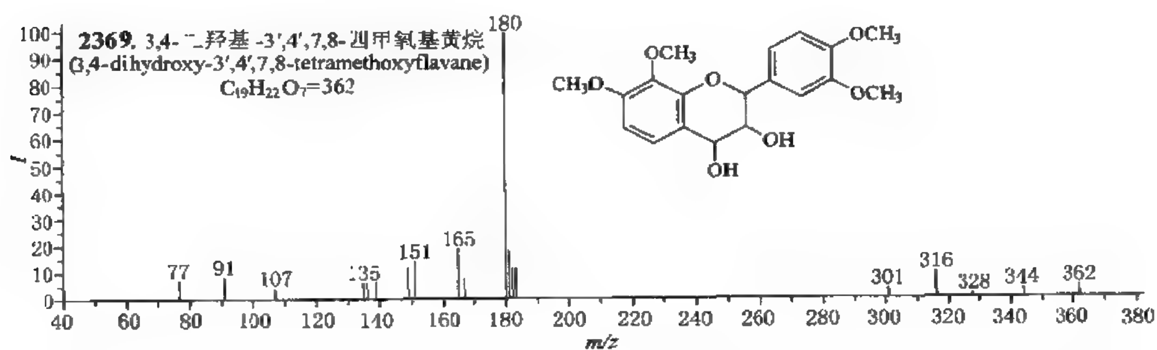

2364. 3,4-二羟基-3',4'-二甲氧基-6-甲基黄烷
(3,4-dihydroxy-3',4'-dimethoxy-6-methylflavane)
$C_{18}H_{20}O_5$=316
OCH3
OCH3
CH3
OH
OH
m/z

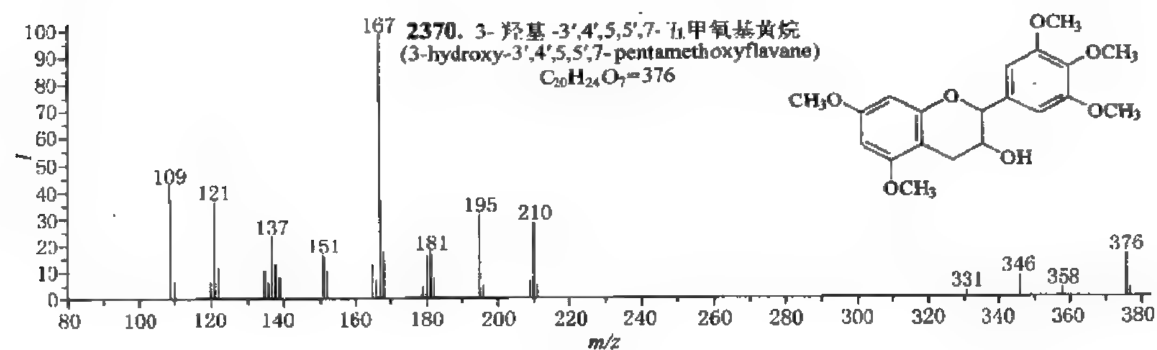

2365. 3,4-二羟基-4',7,8-三甲氧基黄烷
(3,4-dihydroxy-4',7,8-trimethoxyflavane)
$C_{18}H_{20}O_6$=332
OCH3
OCH3
CH3O
OH
OH
m/z

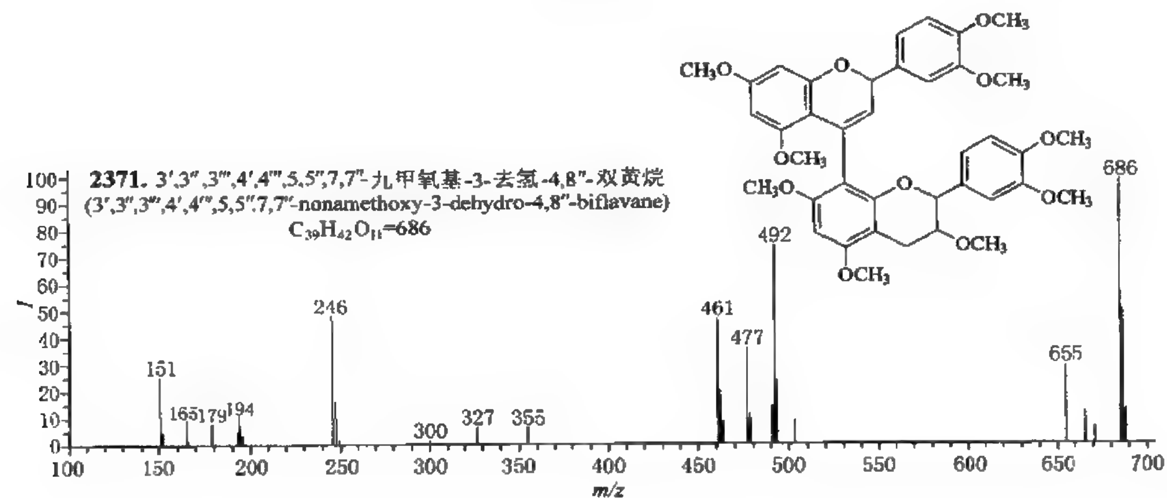

2366. 儿茶精四甲醚
(catechin tetramethyl ether)
$C_{19}H_{22}O_6$=346
OCH3
OCH3
CH3O
OH
OCH3
m/z


2367. 3-羟基-3',4,4',7-四甲氧基黄烷
(3-hydroxy-3',4,4',7-tetramethoxyflavane)
$C_{19}H_{22}O_6$=346
OCH3
OCH3
CH3O
OH
OCH3
m/z


2368. 4-羟基-3',4',5,7-四甲氧基黄烷
(4-hydroxy-3',4',5,7-tetramethoxyflavane)
$C_{19}H_{22}O_6$=346


2369. 3,4-二羟基-3',4',7,8-四甲氧基黄烷
(3,4-dihydroxy-3',4',7,8-tetramethoxyflavane)
$C_{19}H_{22}O_7$=362

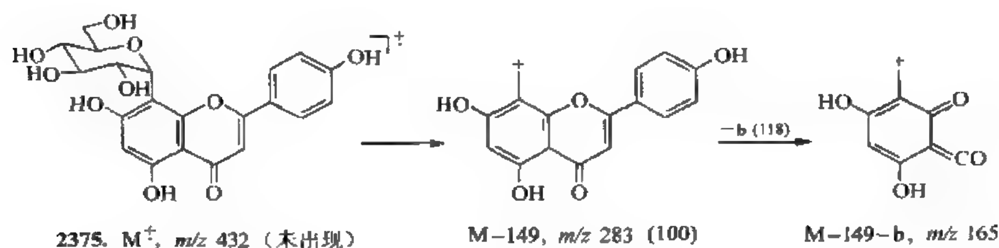

2370. 3-羟基-3',4',5,5',7-五甲氧基黄烷
(3-hydroxy-3',4',5,5',7-pentamethoxyflavane)
$C_{20}H_{24}O_7$=376

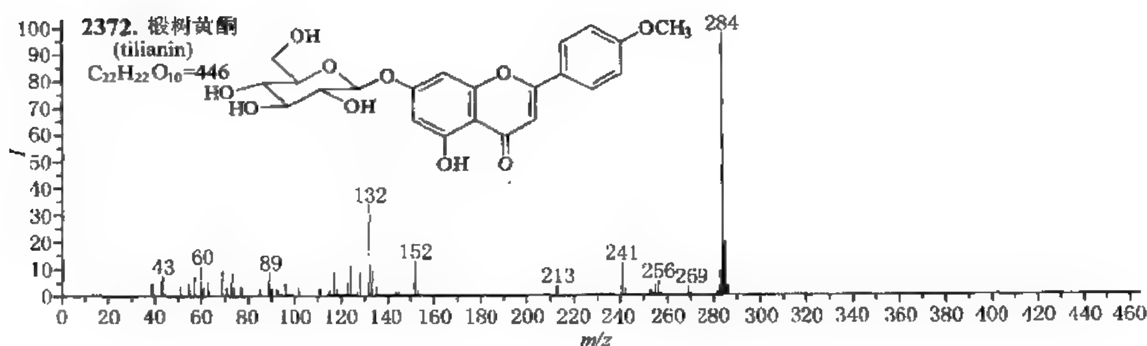

2371. 3',3",3"',4',4"',5,5",7,7"-九甲氧基-3-去氢-4,8"-双黄烷
(3',3",3"',4',4"',5,5",7,7"-nonamethoxy-3-dehydro-4,8"-biflavane)
$C_{39}H_{42}O_{11}$=686

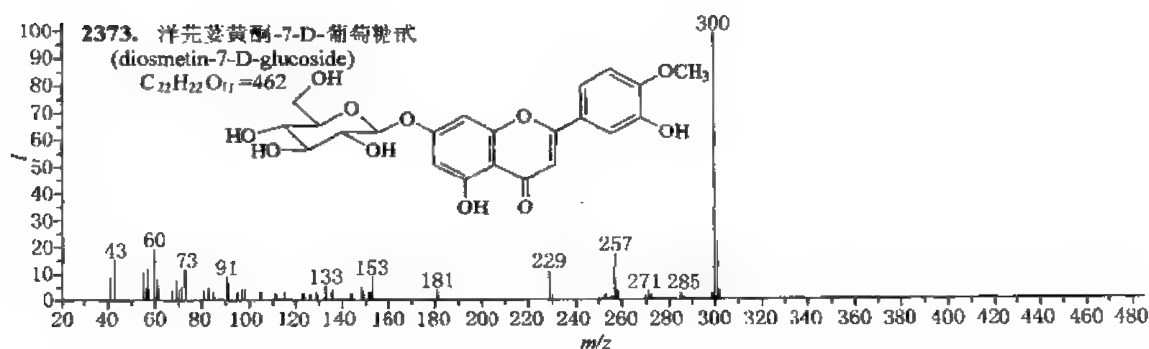
## 二、黄酮甙类

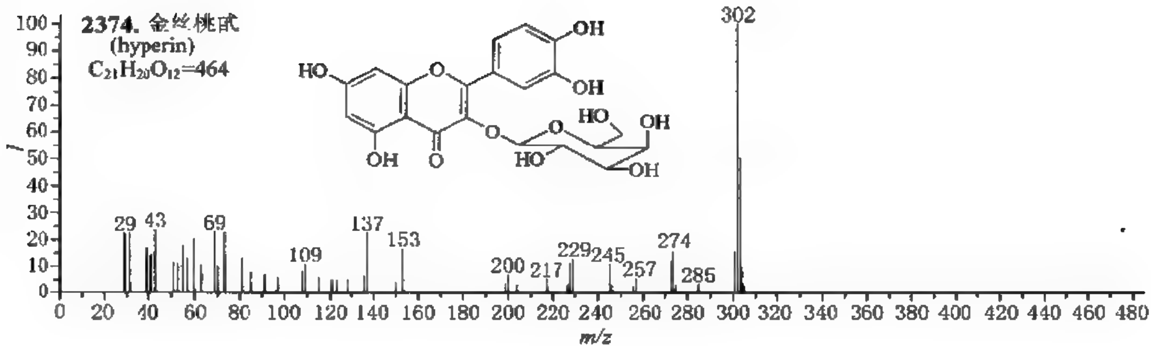
（1）黄酮氧甙类（2372～2374）的分子离子在EI谱中很难出现，重要离子常为失去糖的甙元离子。

（2）黄酮碳甙类（2375～2378）的分子离子比黄酮氧甙类的稍微稳定些，因而有时能够出现。黄酮碳甙类的主要裂解是失糖的除去$C_{1'}$的部分，$C_{1'}$重排氢原子与甙元一起形成苄基离子，若是葡萄糖或半乳糖失去的部分为149u，生成的强峰M－149离子是单糖碳甙的特征离子。继续的裂解是苄基离子（M－149）的RDA裂解，失去含B环的离子**b**，得到M－149－**b**离子。以牡荆黄酮（2375）为例，其裂解如下：

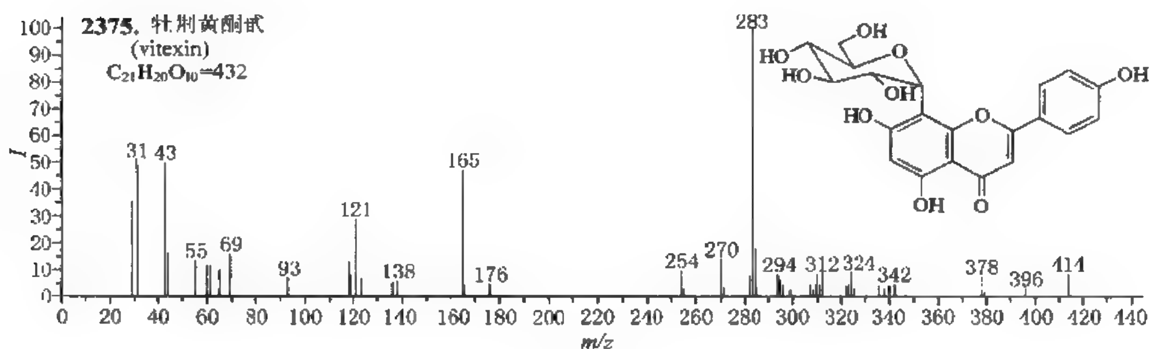


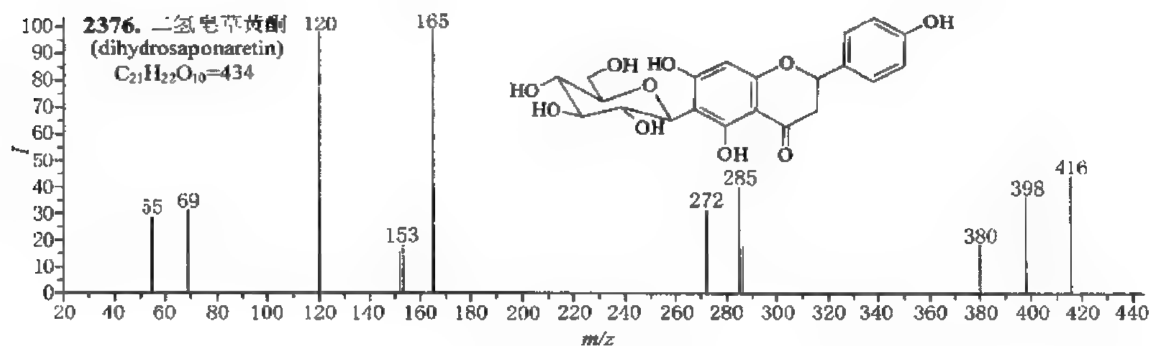





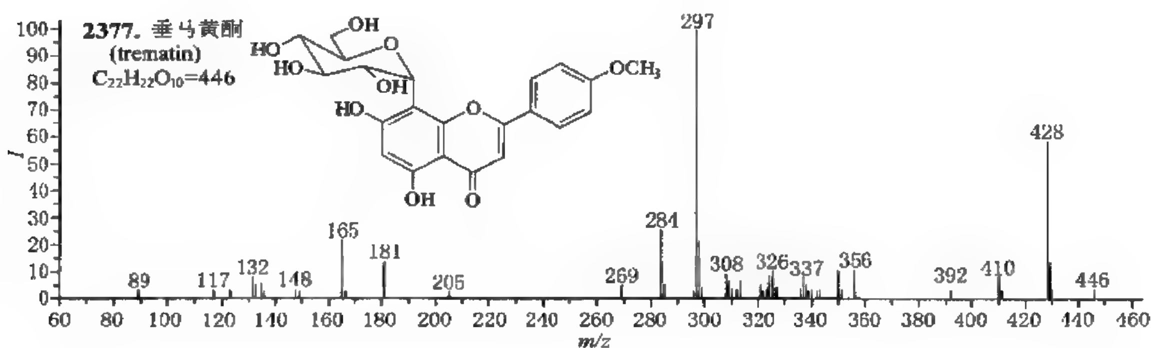
2374. 金丝桃甙
(hyperin)
$C_{21}H_{20}O_{12}$=464
HO
OH
OH
O
HO
OH
OH
O
OH
HO
OH
29
43
69
109
137
153
200
217
229
245
257
274
285
302
I
m/z

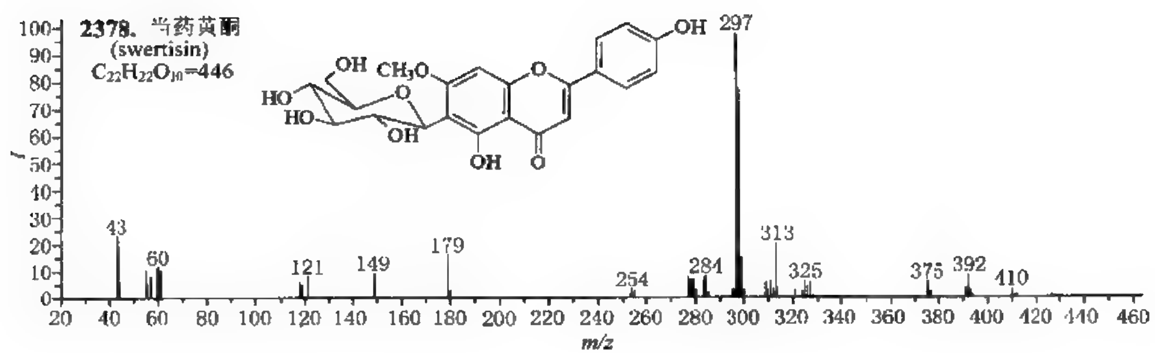
2375. 牡荆黄酮甙
(vitexin)
$C_{21}H_{20}O_{10}$=432
HO
HO
OH
OH
HO
OH
O
OH
O
31
43
55
69
93
121
138
165
176
254
270
283
294
312
324
342
378
396
414
I
m/z

2376. 二氢皂草黄酮
(dihydrosaponaretin)
$C_{21}H_{22}O_{10}$=434
HO
HO
OH
OH
HO
OH
OH
O
55
69
120
153
165
272
285
380
398
416
I
m/z

2377. 垂马黄酮
(trematin)
$C_{22}H_{22}O_{10}$=446
HO
HO
OH
OH
HO
$OCH_3$
OH
O
89
117
132
148
165
181
205
269
284
297
308
326
337
356
392
410
428
446
I
m/z



2378. 当药黄酮
(swertisin)
$C_{22}H_{22}O_{10}$=446
OH
CH₃O
HO
HO
OH
OH
O
O
OH
297
43
60
121
149
179
254
284
313
325
375
392
410
I
m/z

# 第十八章　香豆精、呫酮、色烯和色酮类

## 第一节　香 豆 精 类

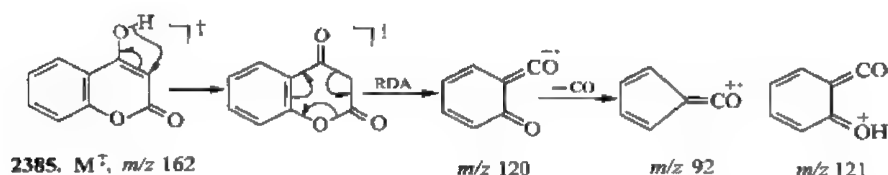
### 一、简单取代的香豆精类

（1）香豆精（2379）本身的主要裂解是连续失去一氧化碳，再失去氢和乙炔，因此其裂解途径是 $M-CO-CO-H-C_2H_2$。

（2）二氢香豆精（2380）有两条裂解途径，即 $M-CO-CO-H-C_2H_2$ 和 $M-CH_2CO-CO-C_2H_2$，前一条途径与香豆精的一样，后一条裂解途径中的 $M-CH_2CO$ 是 RDA 裂解反应。

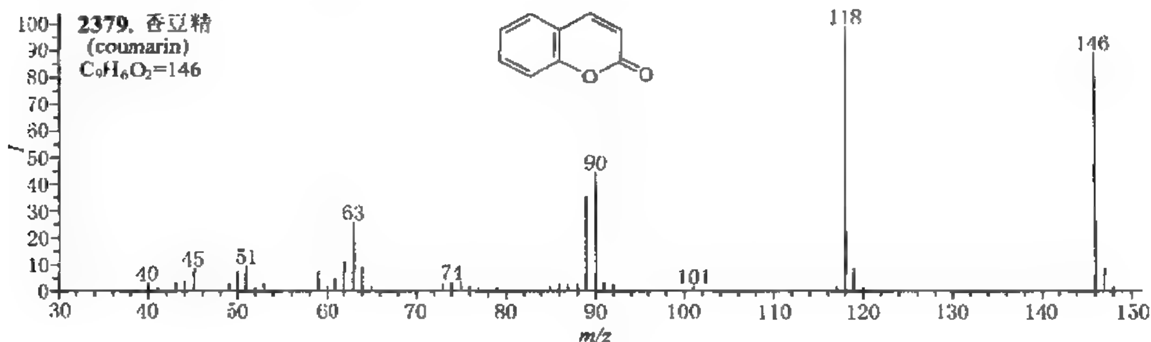
（3）甲基取代的香豆精类（2381～2384）有两条裂解途径，即 $M-CO-CO-C_2H_2-C_2H_2$ 和 $M-CO-H-CO-C_2H_2-C_2H_2$，在第二条裂解途径中的失氢是由于甲基进行苄基裂解所致。

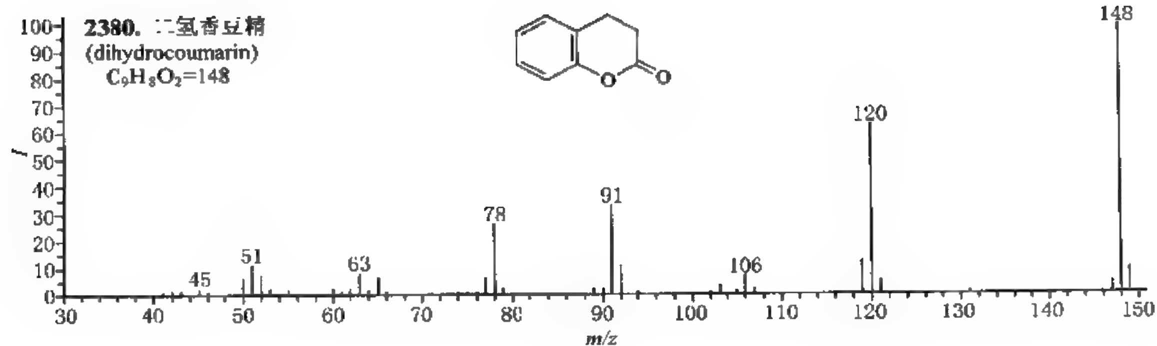
（4）羟基取代的香豆精类（2385，2386）中的 4-羟基取代者（2385），可能首先由烯醇式转变为酮式，然后进行 RDA 裂解失去乙烯酮和一氧化碳，失去 41u 的裂解机制尚不清楚，该离子的结构很可能与黄酮类质谱中的 a+1 离子相同（见第十七章第一节）。

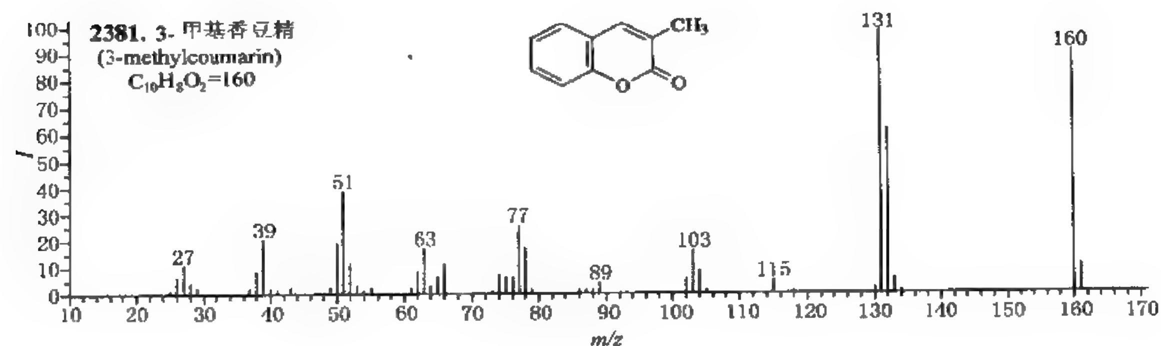


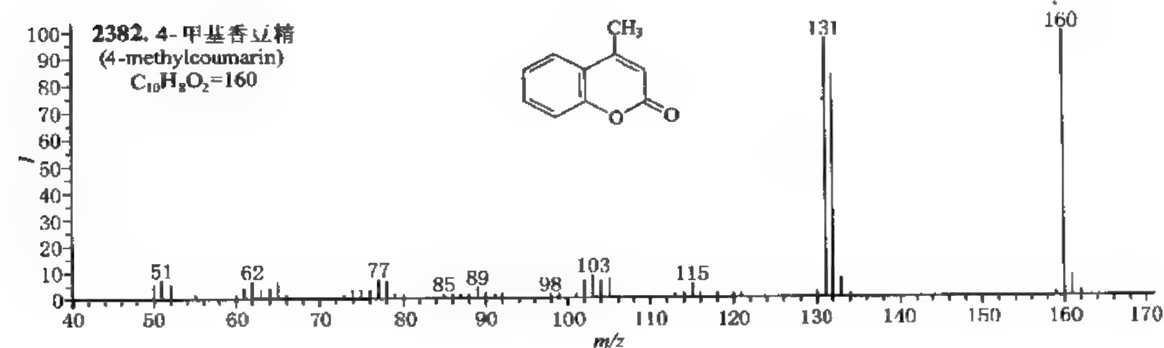

伞形花内酯（2386）有两裂解途径，即 $M-CO-CO-CO-C_2H_2$ 和 $M-CO-CO-H-CO-C_2H_2$。

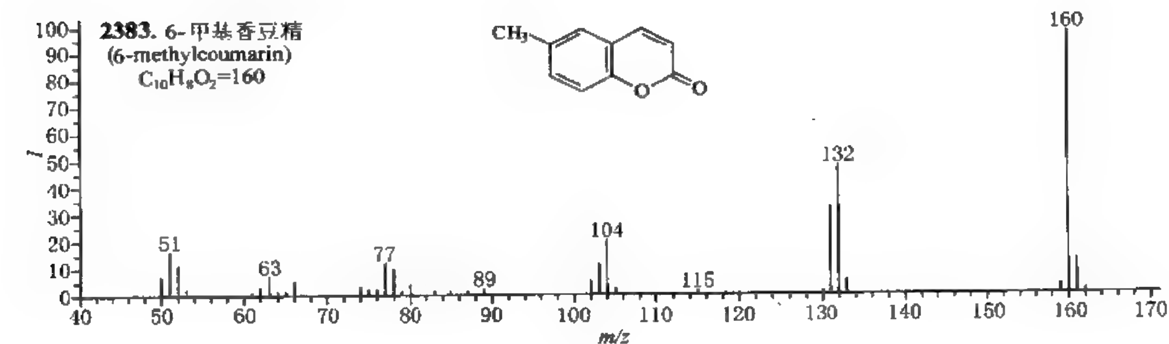
（5）甲氧香豆精类（2387～2390）中没有 6-甲氧基者，第一步裂解不能失去甲基，而只能先失一氧化碳；有 6-甲氧基者，第一步裂解既能失去甲基，又能失去一氧化碳。

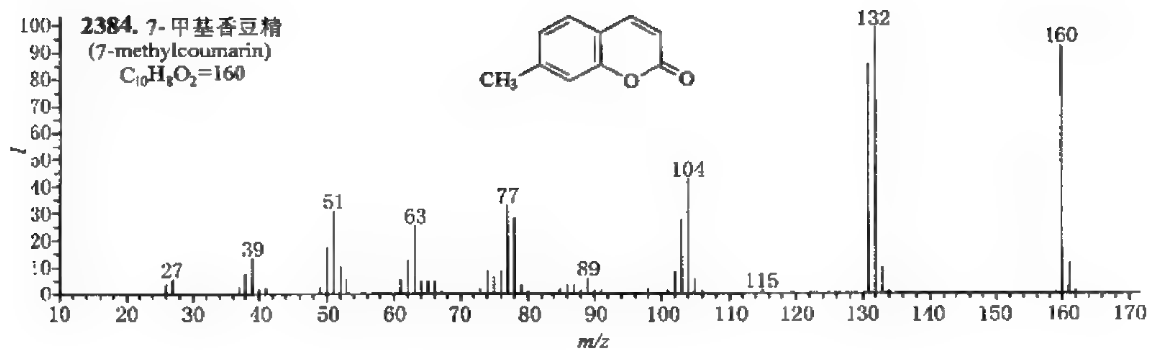


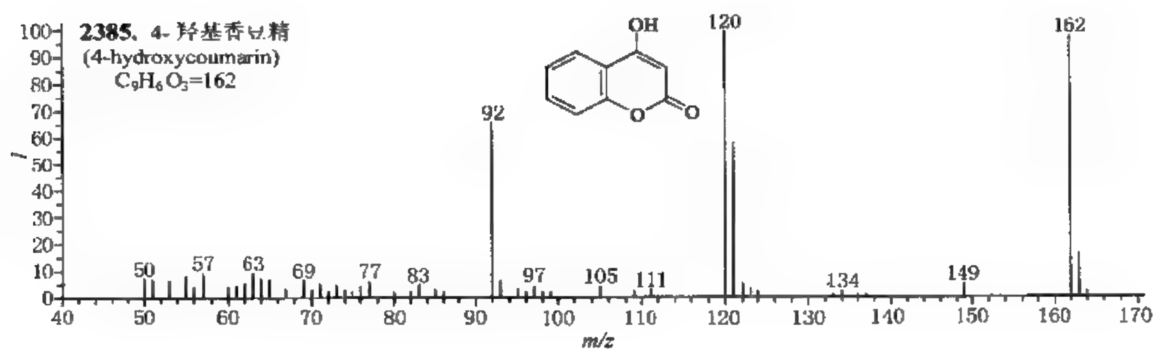

2380. 二氢香豆精
(dihydrocoumarin)
$C_9H_8O_2$=148
O
O
148
120
91
78
51
63
45
106
I
m/z

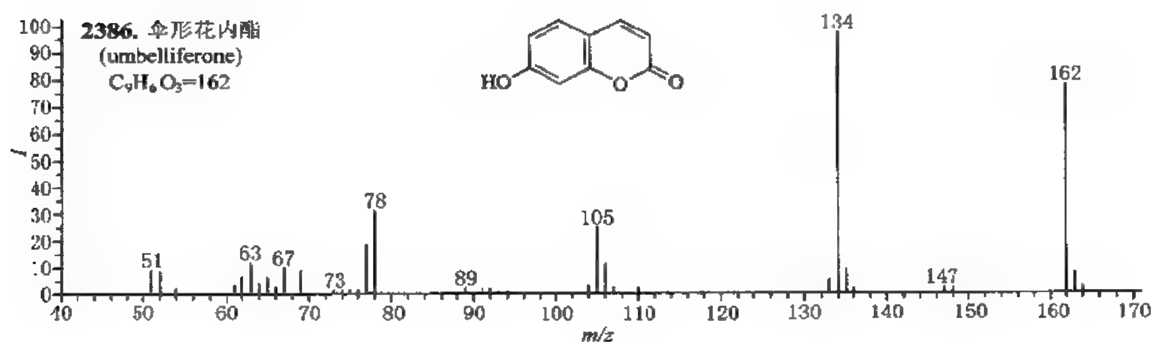

2381. 3-甲基香豆精
(3-methylcoumarin)
$C_{10}H_8O_2$=160
CH₃
O
O
131
160
51
77
39
63
103
27
115
89
I
m/z

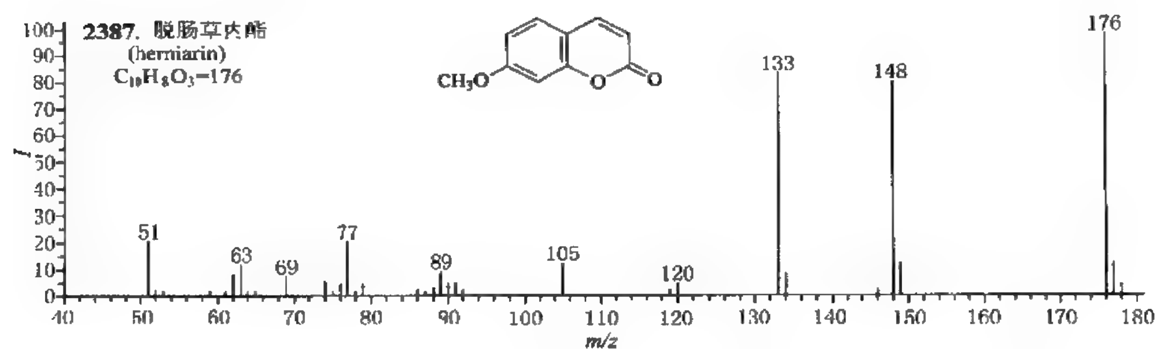

2382. 4-甲基香豆精
(4-methylcoumarin)
$C_{10}H_8O_2$=160
CH₃
O
O
131
160
51
62
77
85
89
98
103
115
I
m/z

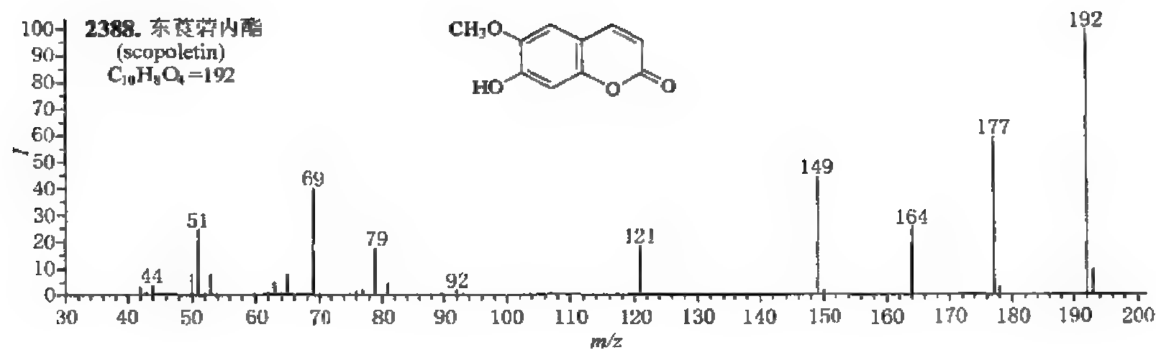

2383. 6-甲基香豆精
(6-methylcoumarin)
$C_{10}H_8O_2$=160
CH₃
O
O
160
132
104
51
77
63
89
115
I
m/z

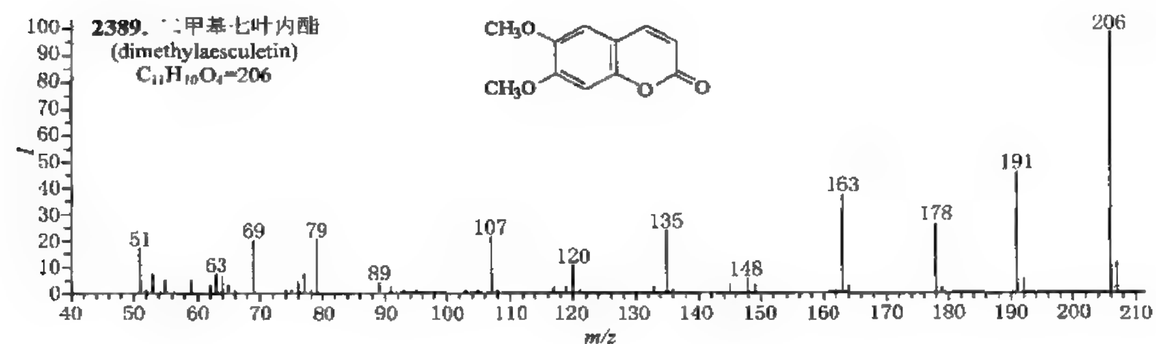

2384. 7-甲基香豆精
(7-methylcoumarin)
$C_{10}H_8O_2$=160
CH₃
O
O
132
160
104
77
63
51
39
27
89
115
I
m/z

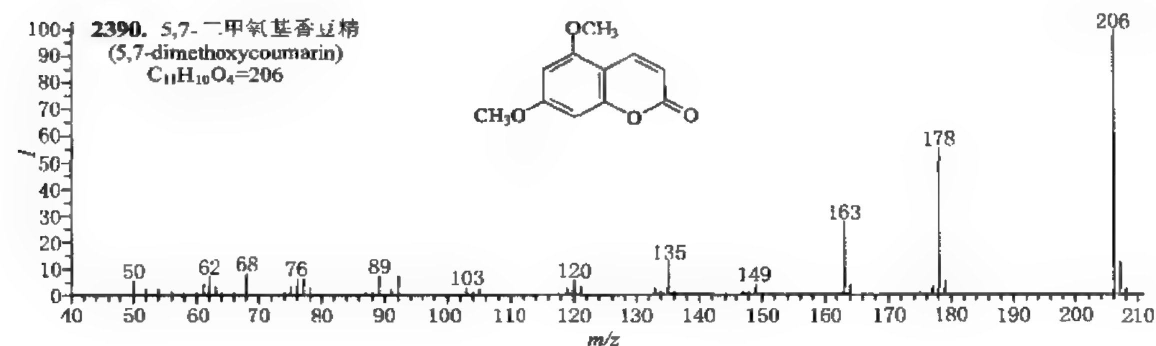

2385. 4-羟基香豆精
(4-hydroxycoumarin)
$C_9H_6O_3$=162
OH
O
O
120
162
92
50
57
63
69
77
83
97
105
111
134
149
I
m/z


2386. 伞形花内酯
(umbelliferone)
$C_9H_6O_3$=162
HO
O
O
134
162
78
105
51
63
67
73
89
147
I
m/z


2387. 脱肠草内酯
(herniarin)
$C_{10}H_8O_3$=176
CH₃O
O
O
176
133
148
51
63
69
77
89
105
120
I
m/z



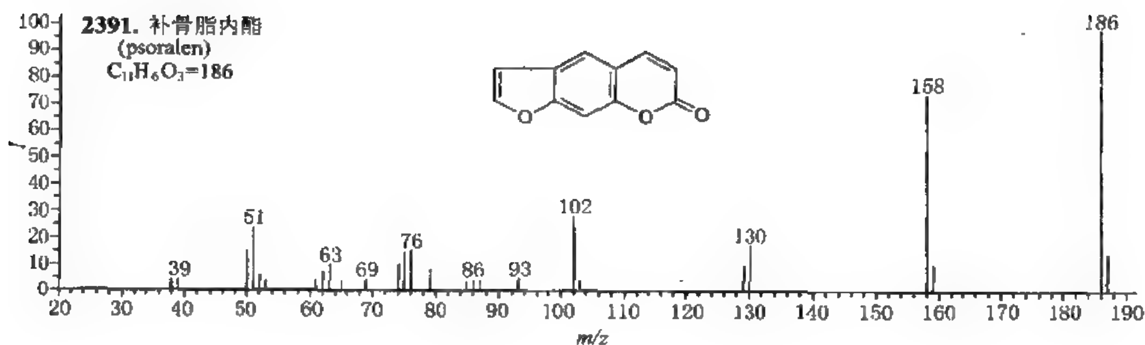

## 二、呋喃香豆精类

（1）无取代的呋喃香豆精类（2391，2392），也是连续失去一氧化碳，直至把氧原子全部失尽为止，最后再失去乙炔。

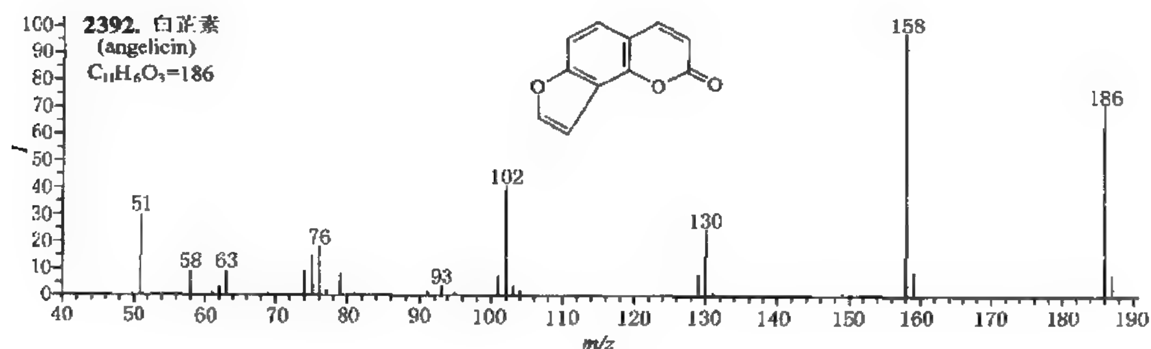
（2）5-和 8-单羟基取代的呋喃香豆精类（2393，2394）的裂解是连续失去 4 个一氧化碳分子，直至氧原子全部失尽为止。

（3）5-和 8-单甲氧基取代的呋喃香豆精类（2395～2397），裂解途径是 M－$CH_3$ 或 M－CO，然后分别失去一氧化碳和甲基，最后再失一分子一氧化碳。二甲氧基取代者（2398，2399）主要是 M－$CH_3$－CO 的裂解途径。

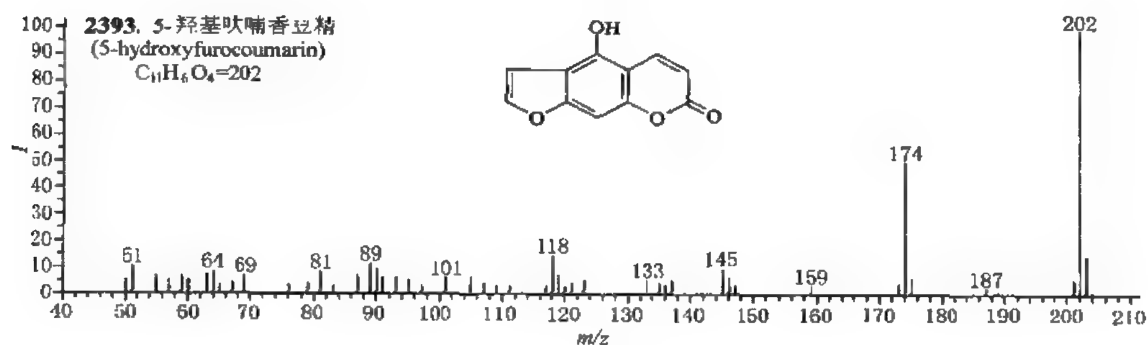
（4）有羟异丙基取代的二氢呋喃香豆精（2400，2401），主要裂解是失去丙酮和羟异丙基。



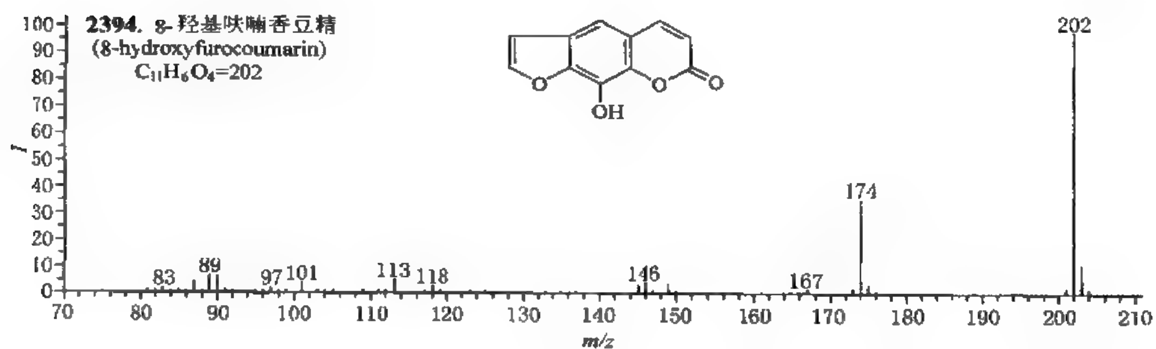
2391. 补骨脂内酯
(psoralen)
$C_{11}H_6O_3$=186
O
O
O
186
158
102
130
51
76
63
39
69
86
93
I
m/z

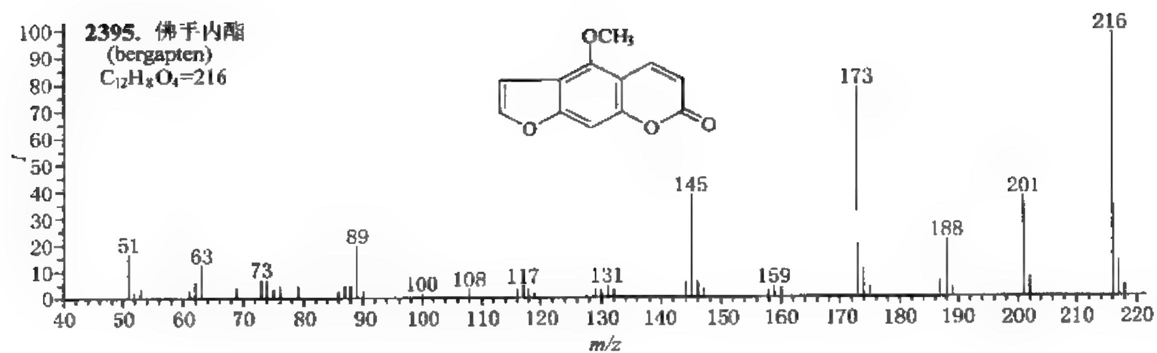
2392. 白芷素
(angelicin)
$C_{11}H_6O_3$=186
O
O
O
158
186
102
51
130
76
58
63
93
I
m/z

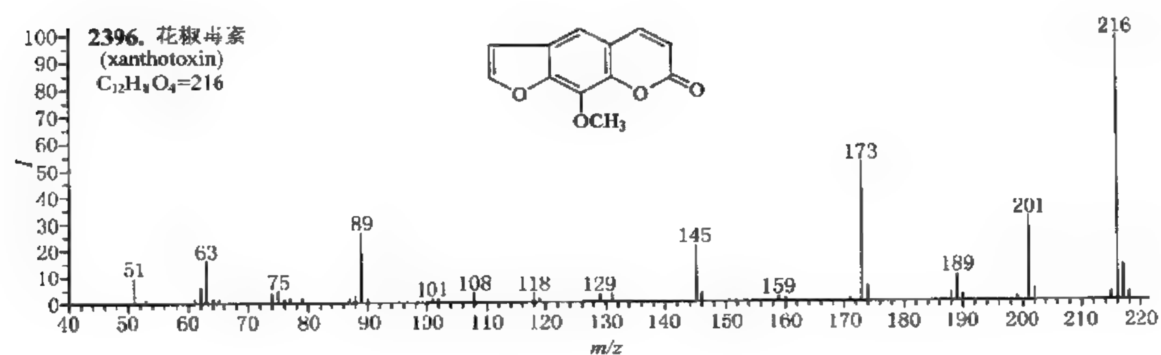
2393. 5-羟基呋喃香豆精
(5-hydroxyfurocoumarin)
$C_{11}H_6O_4$=202
OH
O
O
O
202
174
118
51
64
69
81
89
101
133
145
159
187
I
m/z

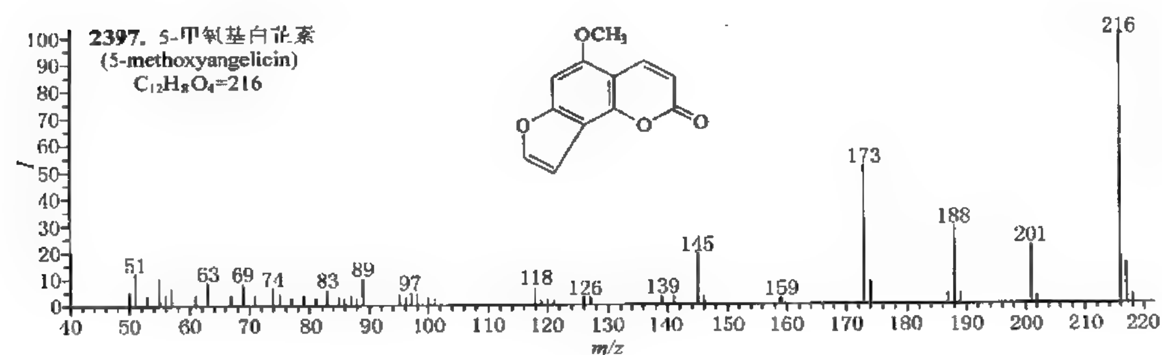
2394. 8-羟基呋喃香豆精
(8-hydroxyfurocoumarin)
$C_{11}H_6O_4$=202
O
O
O
OH
202
174
83
89
97
101
113
118
146
167
I
m/z



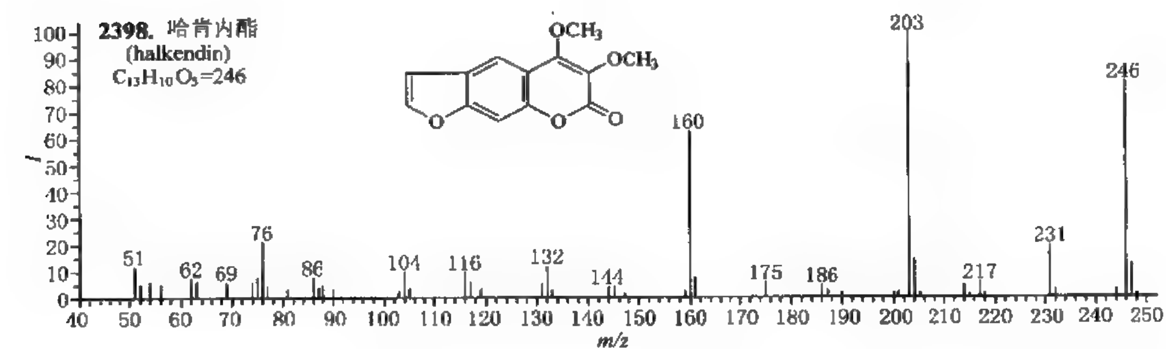
2395. 佛手内酯
(bergapten)
$C_{12}H_8O_4$=216
$OCH_3$
O
O
O
216
173
145
201
188
51
63
73
89
100
108
117
131
159
I
m/z

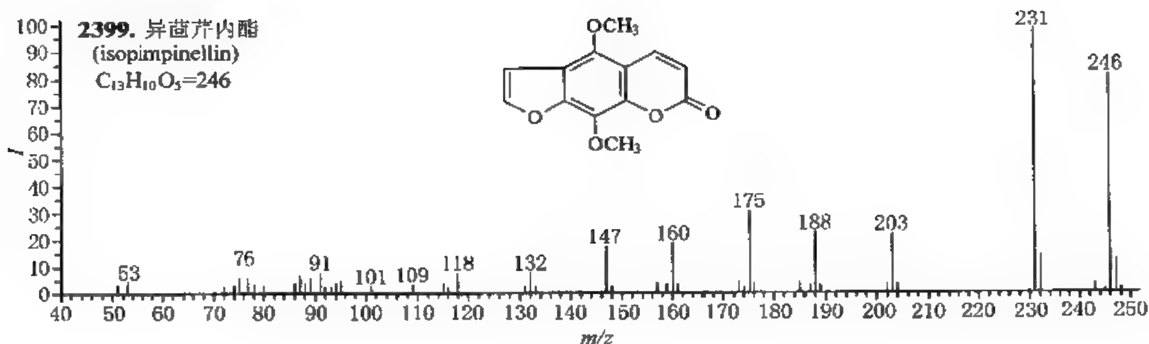
2396. 花椒毒素
(xanthotoxin)
$C_{12}H_8O_4$=216
$OCH_3$
O
O
O
216
173
201
89
145
189
63
51
75
101
108
118
129
159
I
m/z

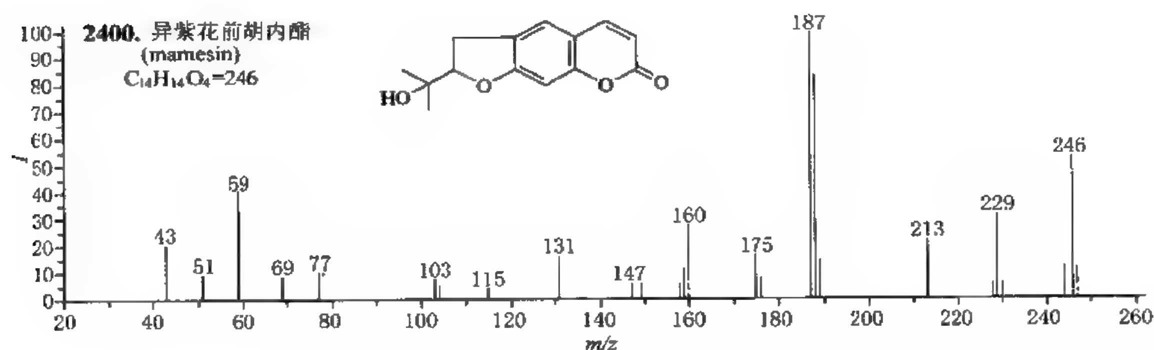



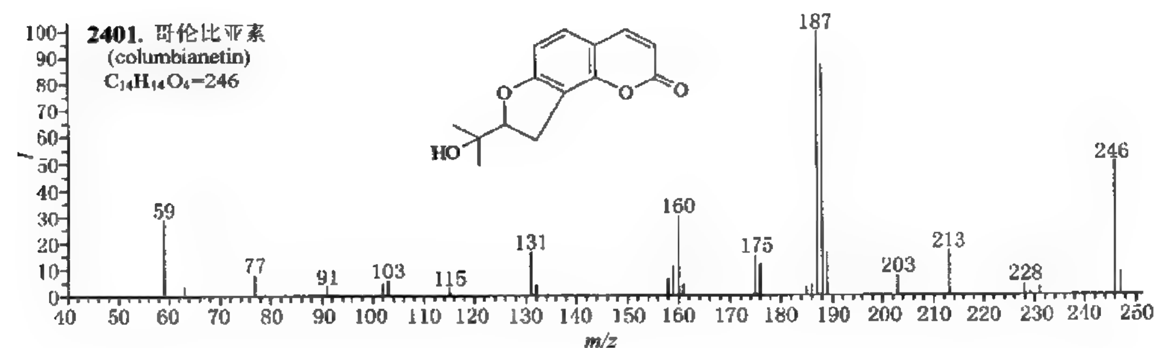
2397. 5-甲氧基白芷素
(5-methoxyangelicin)
$C_{12}H_8O_4$=216
$OCH_3$
O
O
O
216
173
188
201
145
51
63
69
74
83
89
97
118
126
139
159
I
m/z

2398. 哈肯内酯
(halkendin)
$C_{13}H_{10}O_5$=246
$OCH_3$
$OCH_3$
O
O
O
203
246
160
76
231
51
62
69
86
104
116
132
144
175
186
217
I
m/z

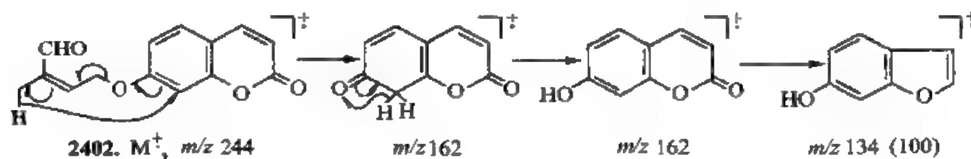


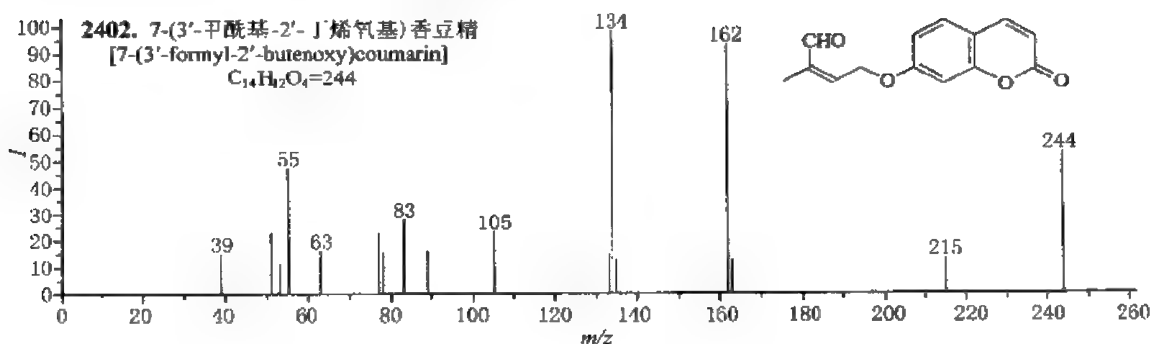



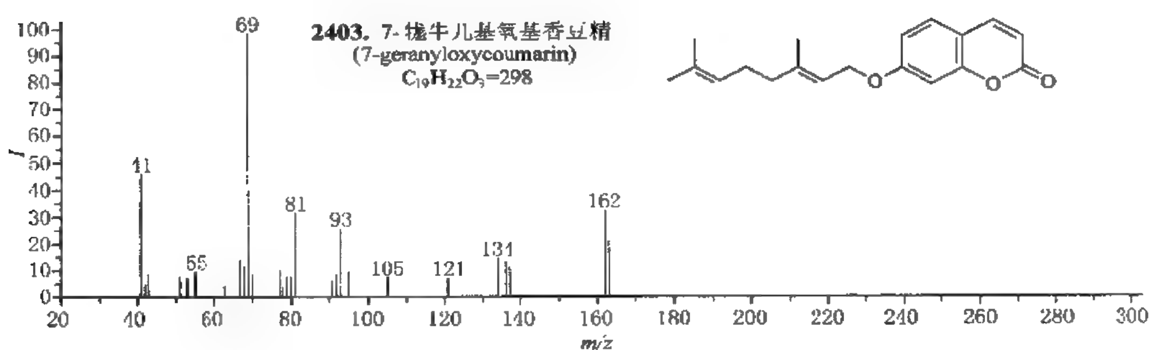

## 三、异戊烯氧基香豆精类

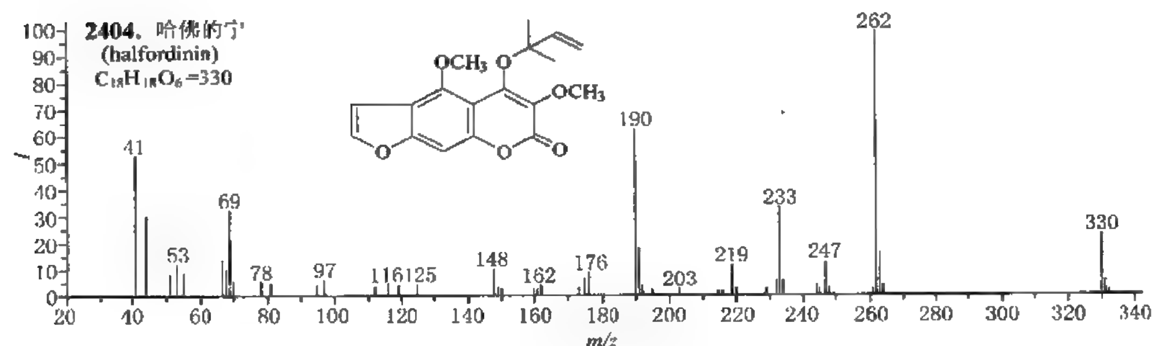
这类化合物（2402～2405）的主要裂解是失去侧链并转移一个氢原子生成香豆精母核离子，氢转移可利用八元环过渡态氢重排 $\beta$-裂解来解释。例：

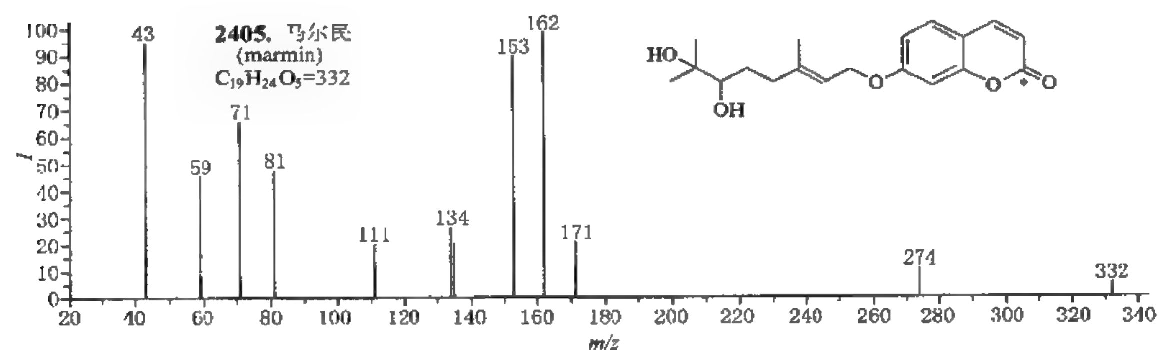


侧链在质谱中也有反映，可以据此测定结构。



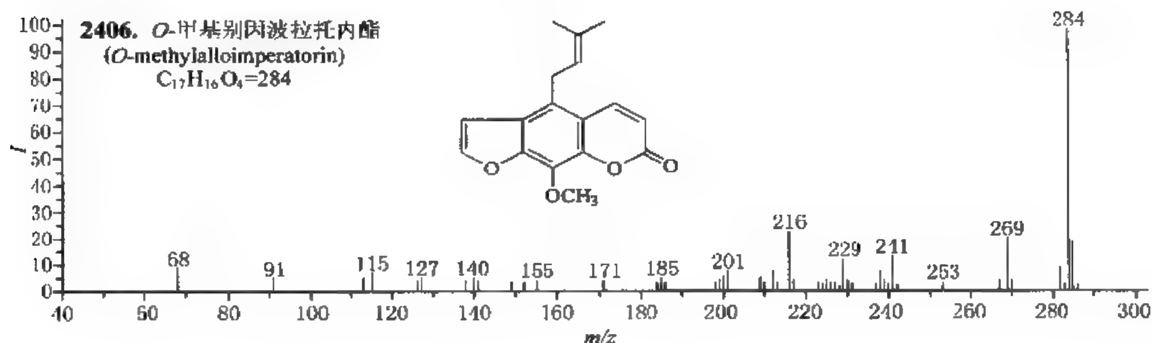



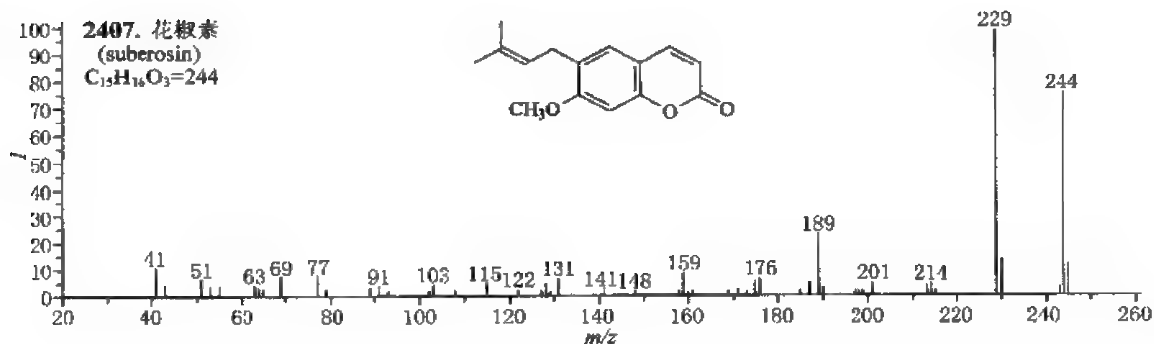
## 四、异戊烯基香豆精类

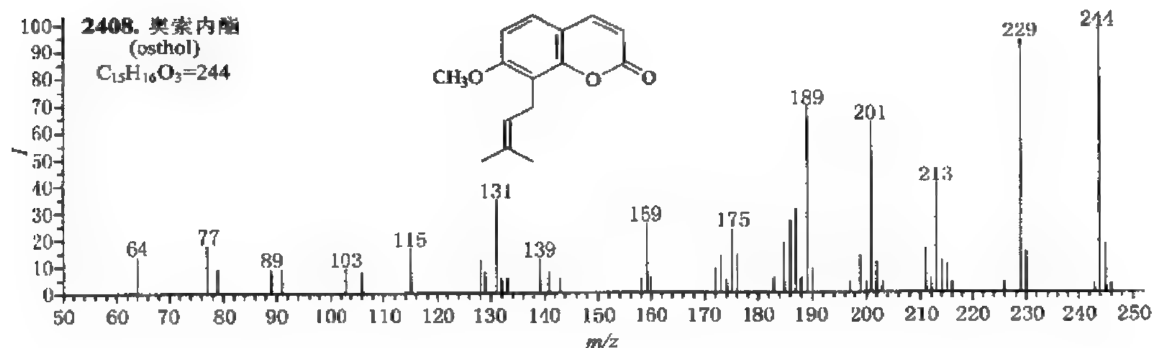
（1）异戊烯基香豆精类（2406～2409）的主要裂解是由侧链失去甲基、异丙基和异丁烯基，分别得主要离子 $M-CH_3$，$M-C_3H_7$ 和 $M-C_4H_7$。

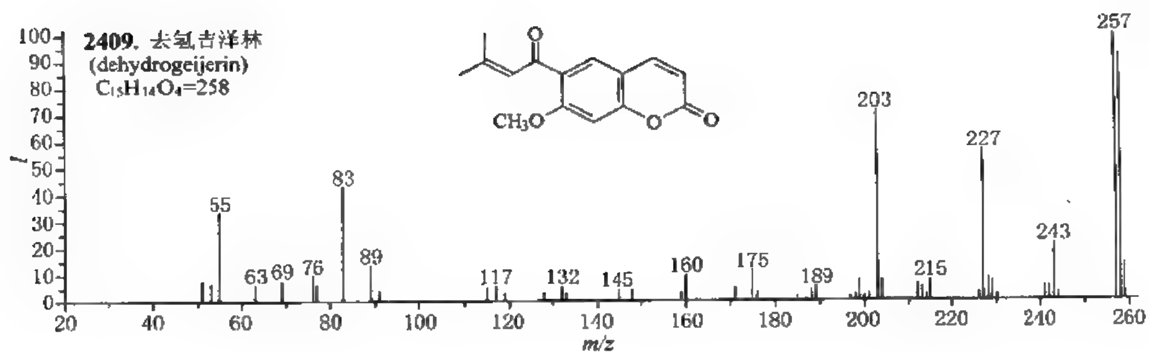
（2）二氢异戊烯基香豆精（2410～2415）的主要裂解是进一步失去 $C_4H_9$ 得强峰 M-57，侧链上有羟基者，仍然进行苄基裂解。

（3）具有二甲基色烯结构的香豆精类（2416，2417）主要是失去甲基。

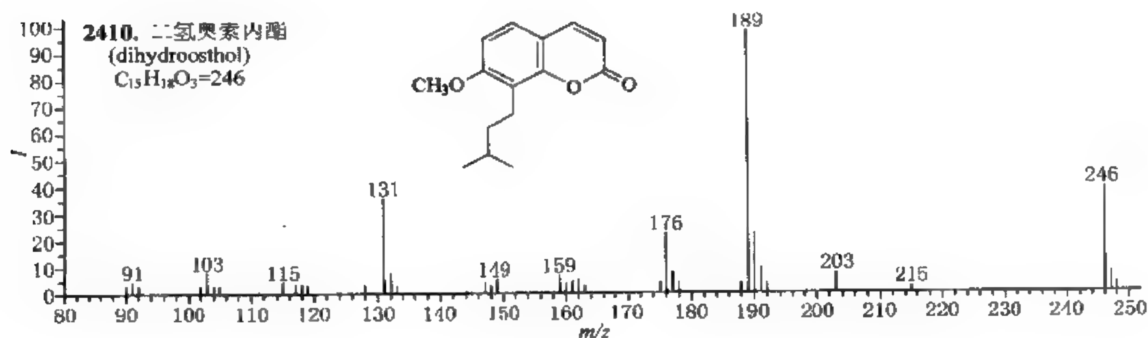


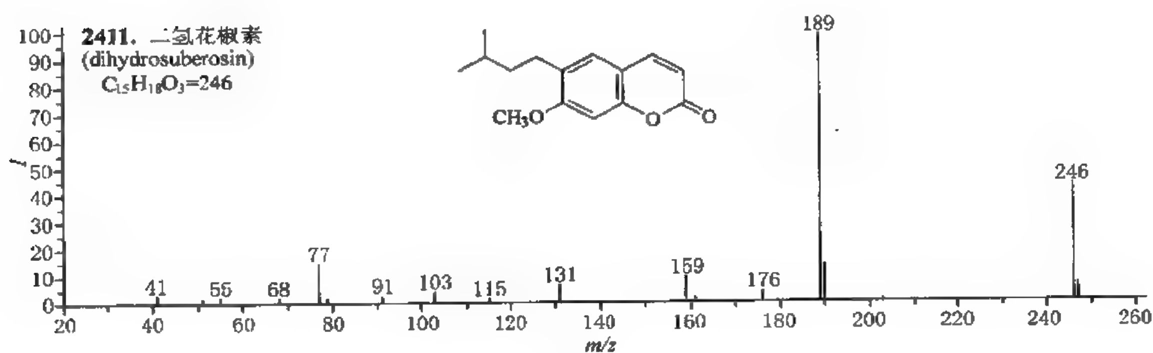





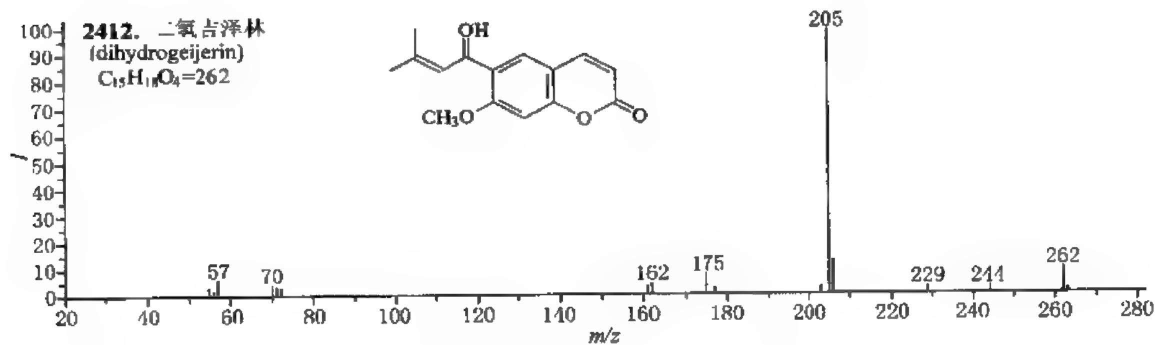
2409. 去氢吉洋林
(dehydrogeijerin)
$C_{15}H_{14}O_4$=258
$CH_3O$
O
I
m/z
55
63
69
76
83
89
117
132
145
160
175
189
203
215
227
243
257

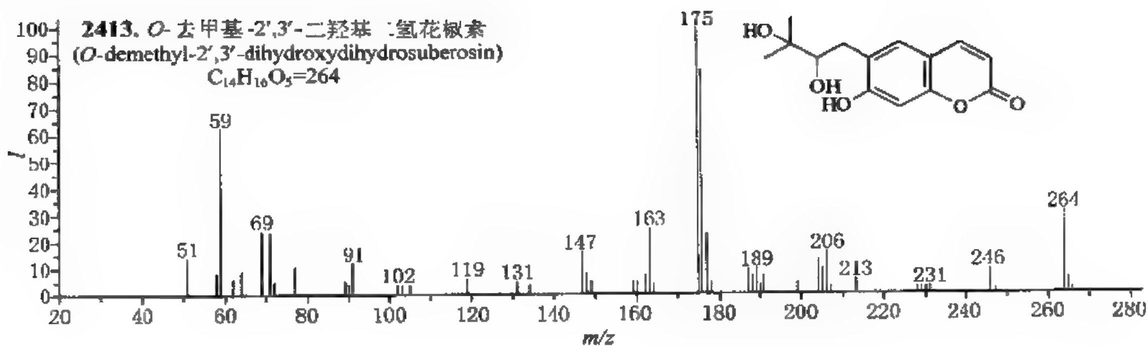
2410. 二氢奥素内酯
(dihydroosthol)
$C_{15}H_{18}O_3$=246
$CH_3O$
O
I
m/z
91
103
115
131
149
159
176
189
203
215
246

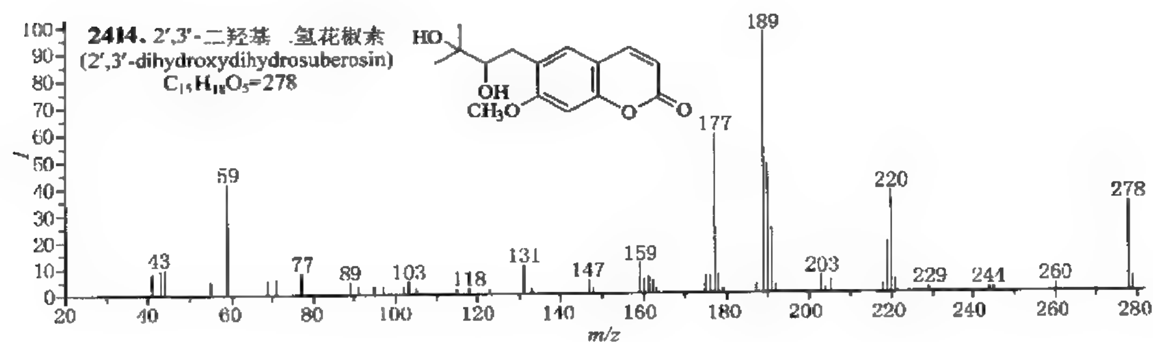



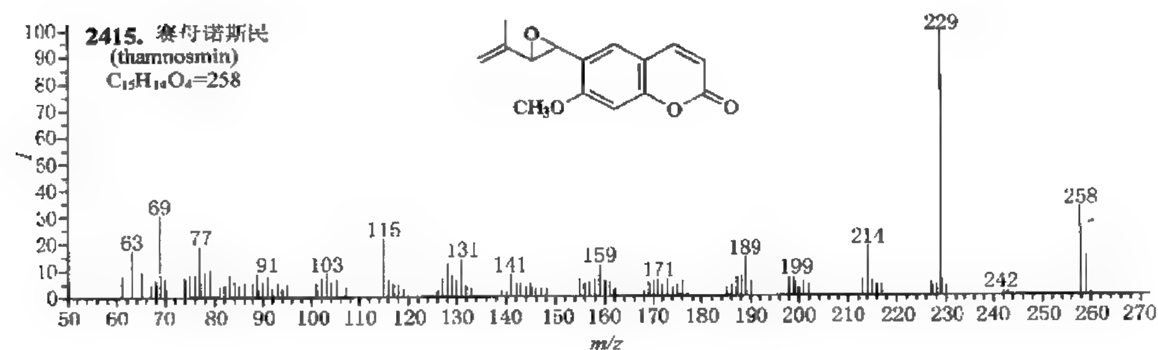
2411. 二氢花椒素
(dihydrosuberosin)
$C_{15}H_{18}O_3$=246
$CH_3O$
O
I
m/z
41
55
68
77
91
103
115
131
159
176
189
246

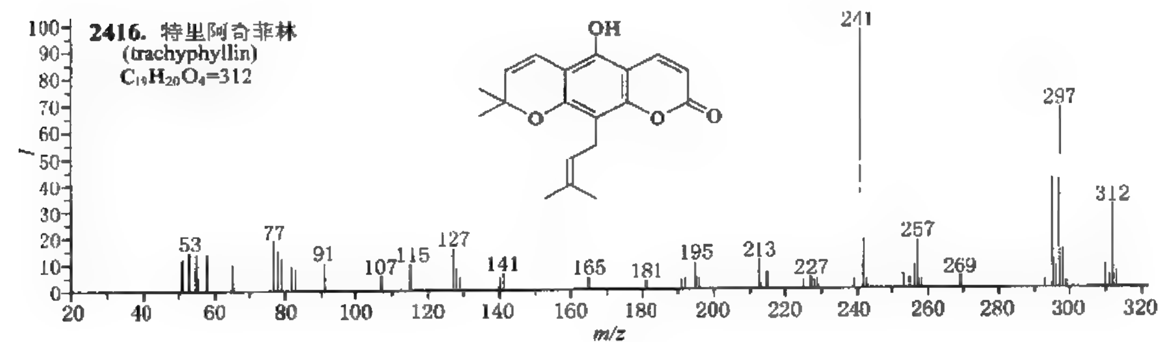



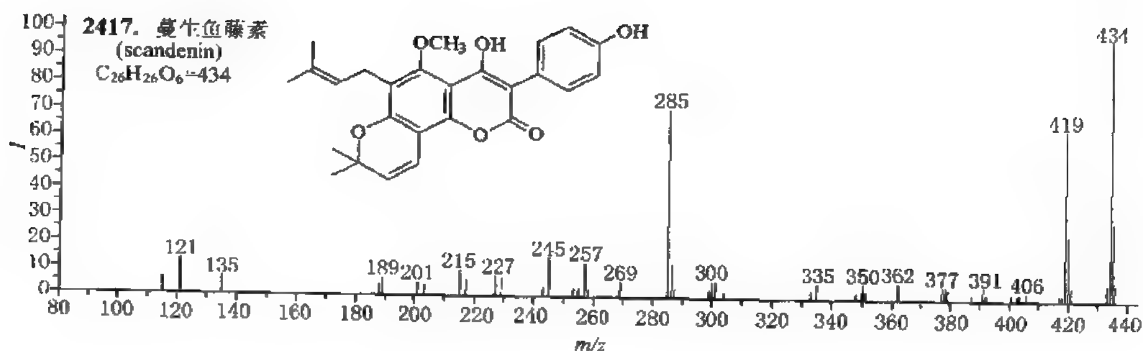
2412. 二氢吉泽林
(dihydrogeijerin)
$C_{15}H_{18}O_4$=262
OH
$CH_3O$
O
I
m/z
57
70
162
175
205
229
244
262


2413. O-去甲基-2′,3′-二羟基二氢花椒素
(O-demethyl-2′,3′-dihydroxydihydrosuberosin)
C14H16O5=264
HO
OH
HO
O
O
m/z
I


2414. 2′,3′-二羟基二氢花椒素
(2′,3′-dihydroxydihydrosuberosin)
C15H18O5=278
HO
OH
CH3O
O
O
m/z
I


2415. 赛每诺斯民
(thamnosmin)
C15H14O4=258
O
CH3O
O
O
m/z
I


2416. 特里阿奇菲林
(trachyphyllin)
C19H20O4=312
OH
O
O
O
m/z
I

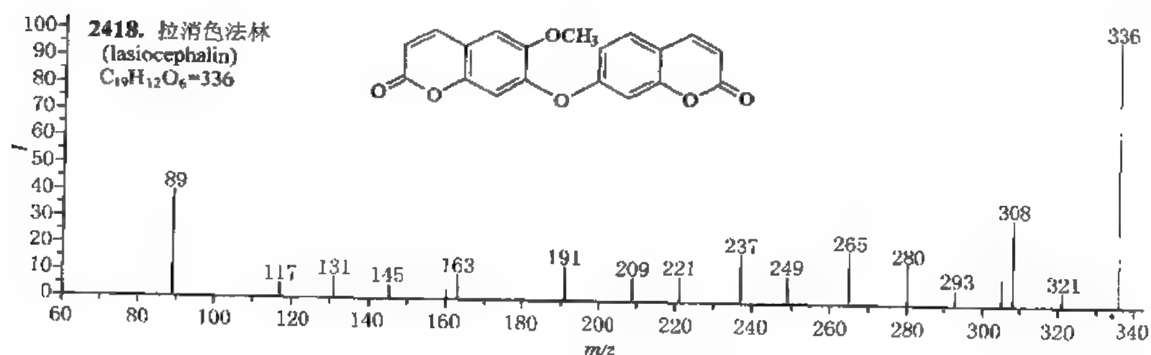


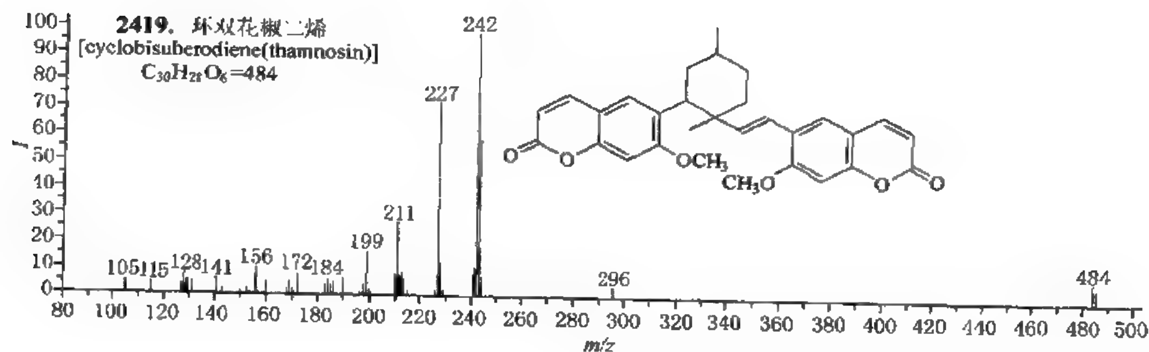

## 五、双香豆精类

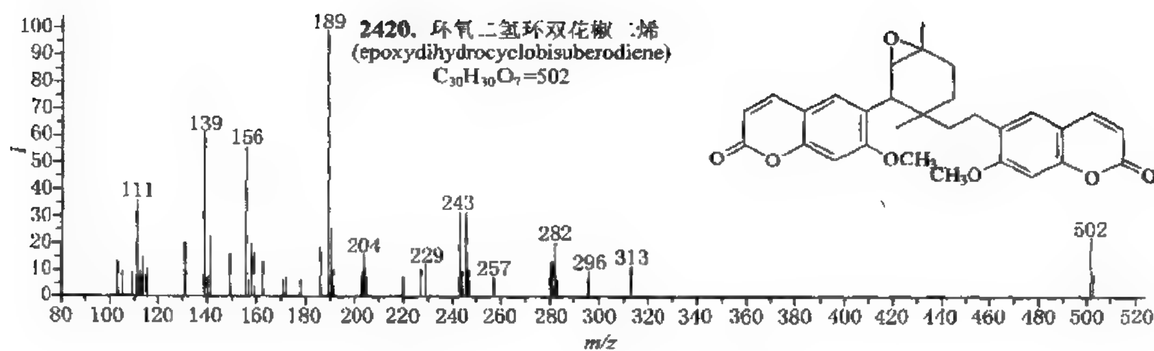
（1）二香豆精醚类（2418）的裂解同香豆精，即能连续失去一氧化碳。

（2）环双花椒二烯（2419）的主要裂解是环己烯环的 RDA 裂解，把分子离子分成质量相同的两部分。

（3）环氧二氢环双花椒二烯（2420）的主要裂解是苄基裂解得甲氧基香豆精苄基离子，$m/z$ 189。



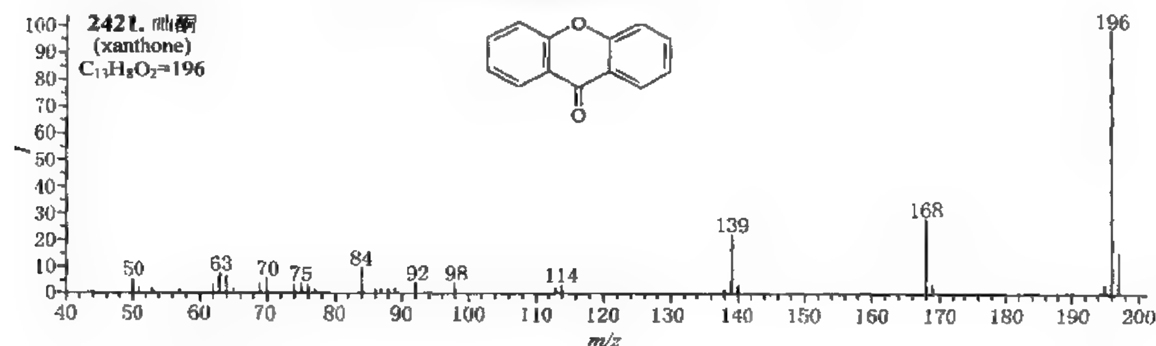



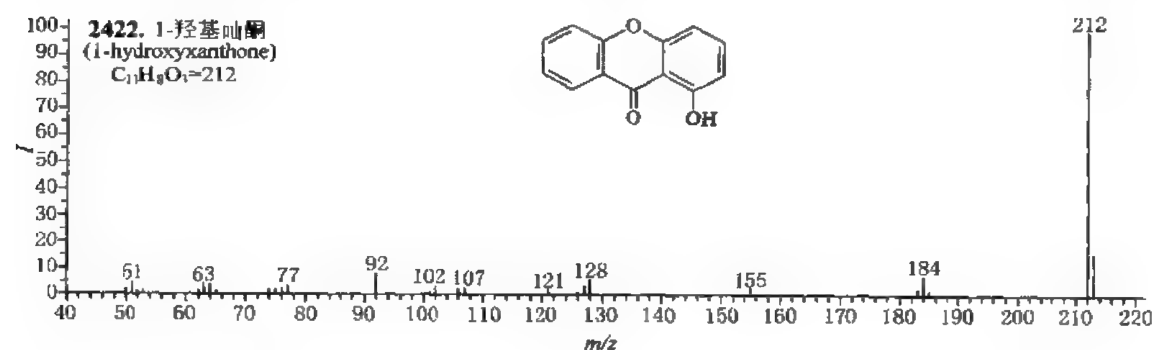


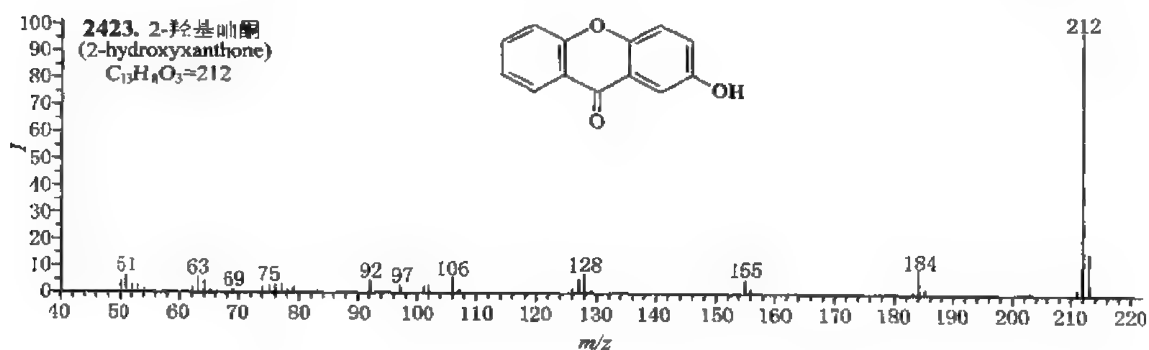

# 第二节 吨 酮 类

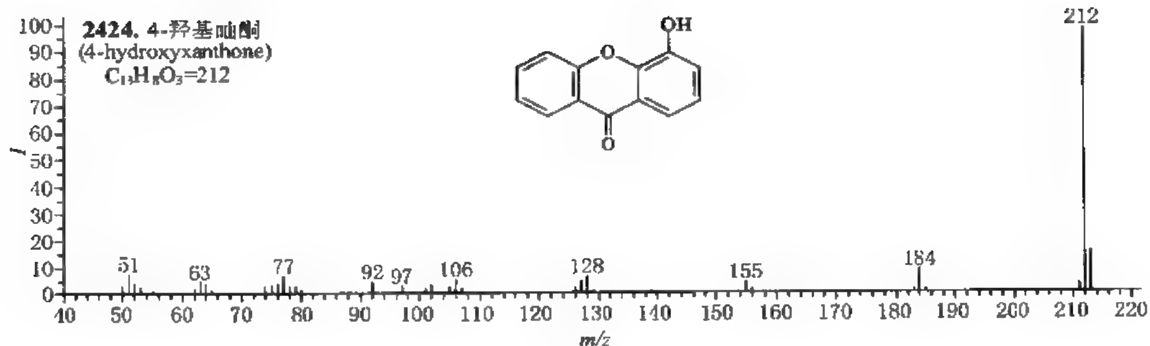
## 一、吨酮和羟基吨酮类

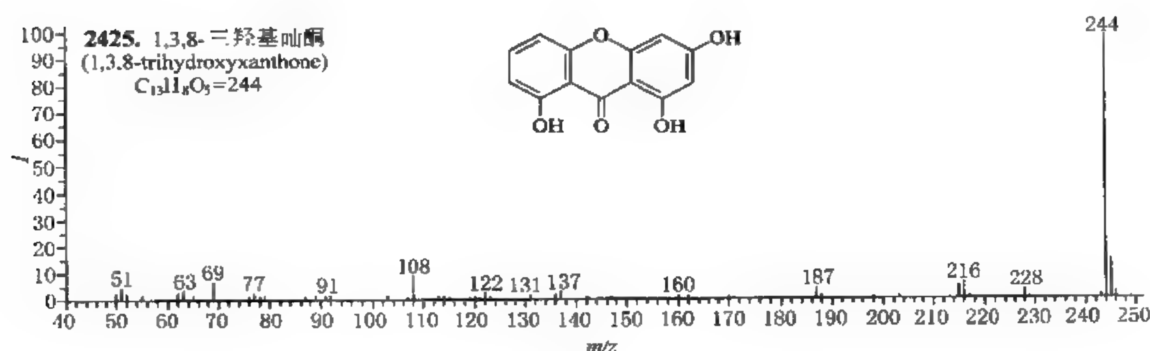
这类化合物（2421～2425）的主要裂解途径是 M−CO−CHO。



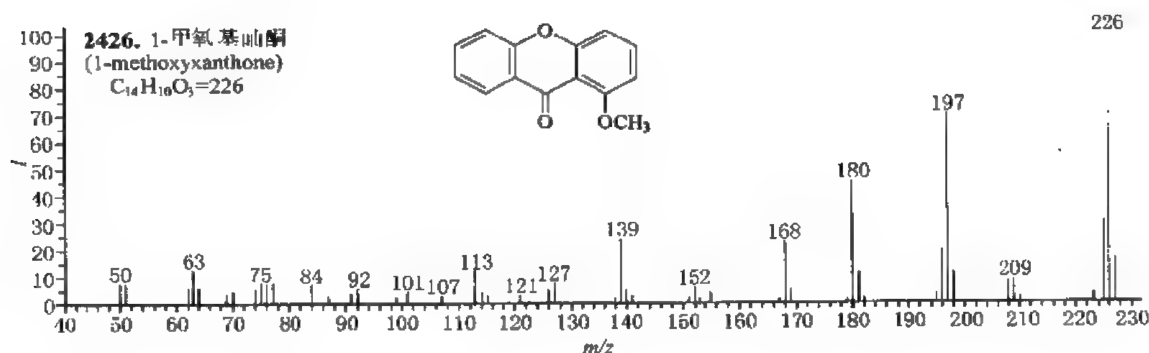


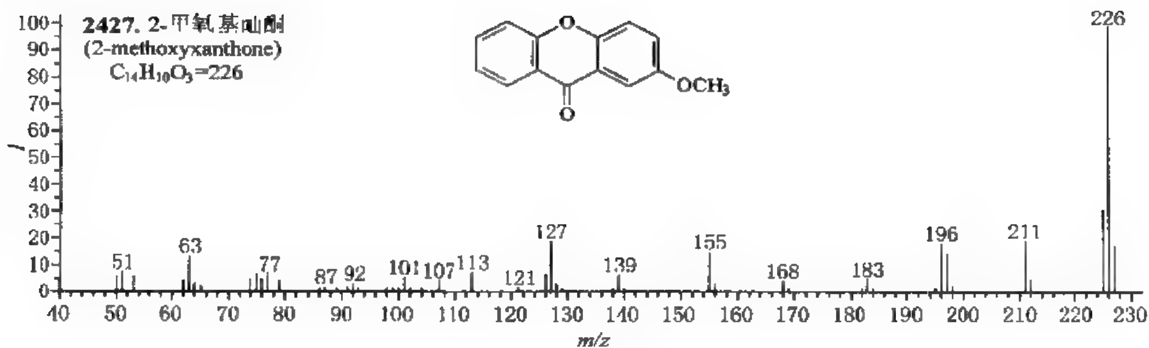



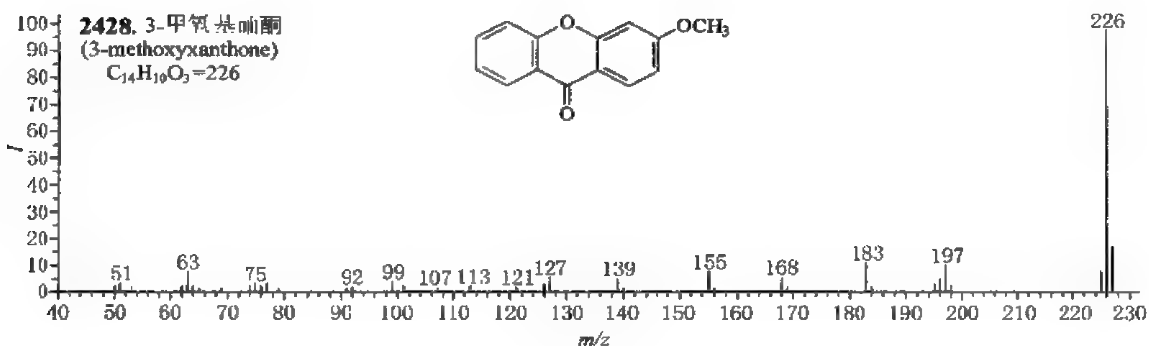

## 二、甲氧基呫酮类

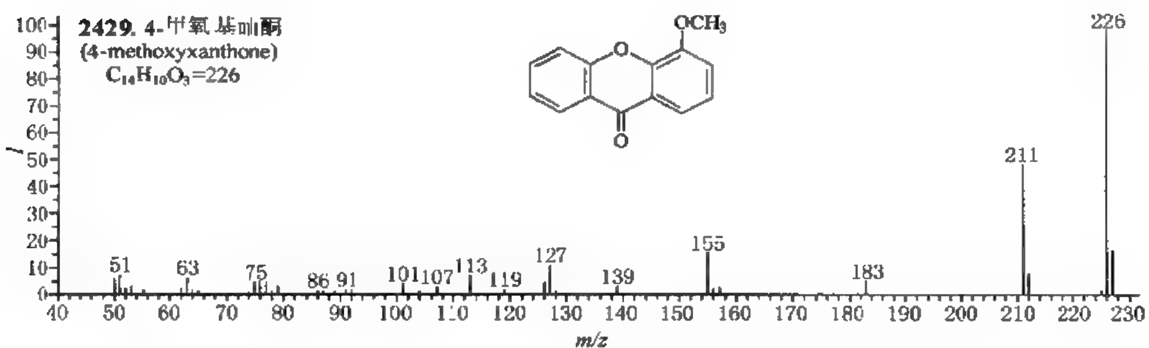
（1）1-甲氧基呫酮（2426）的特征裂解是 M－$H_2O$－CO，其他裂解是 M－CHO－CHO－CHO。

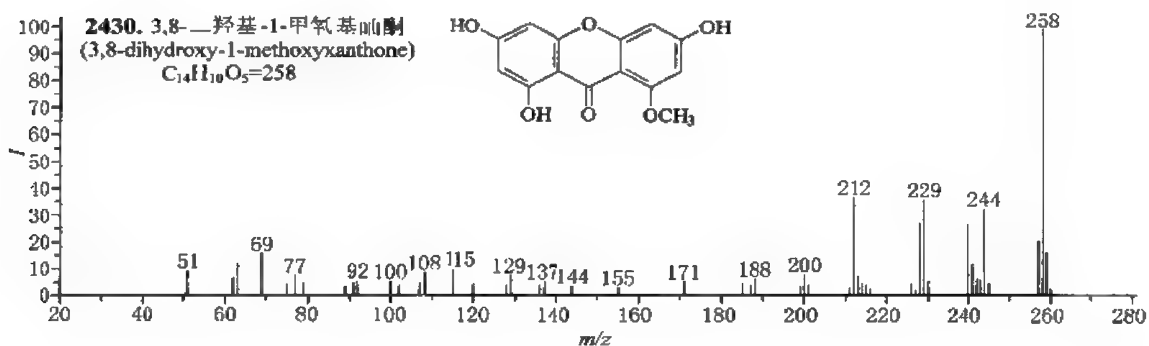
（2）2-甲氧基（2427）和 4-甲氧基（2429）呫酮类易失甲基，因失甲基后能形成对醌和邻醌结构，这与 $C_3$、$C_6$ 和 $C_8$ 甲氧基黄酮的情形相似（见第十七章第一节）。

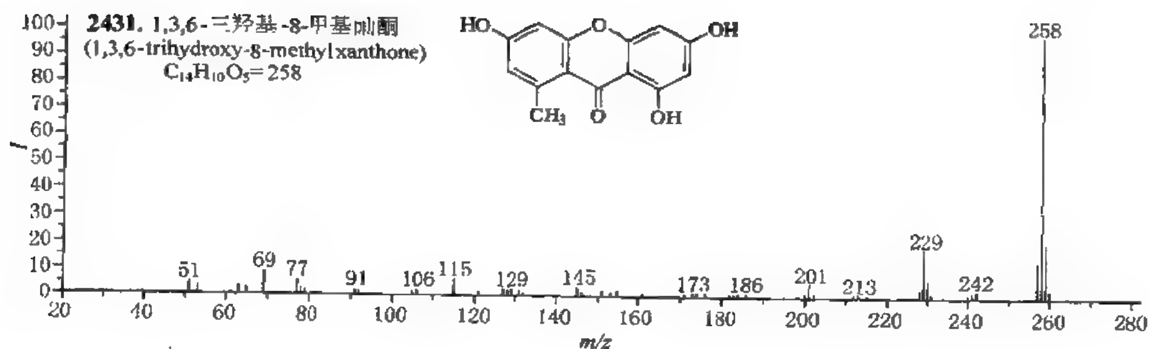


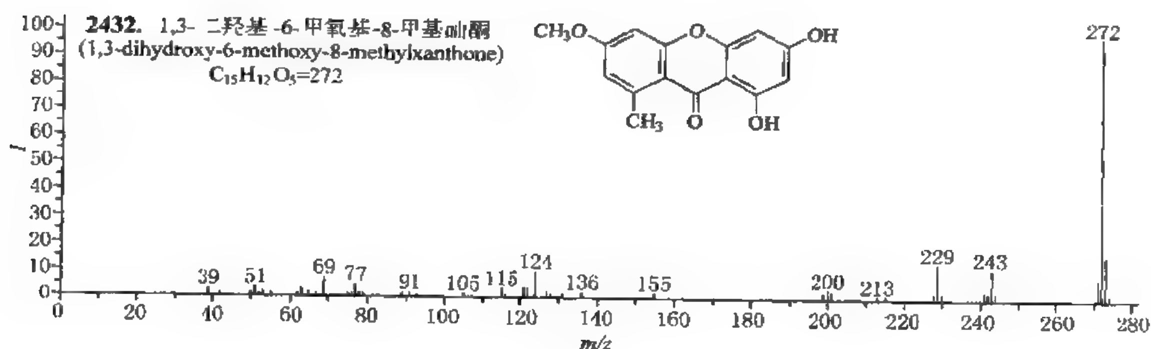

2427. 2-甲氧基呫酮
(2-methoxyxanthone)
$C_{14}H_{10}O_3$=226
OCH3
O
226
211
196
183
168
155
139
127
121
113
107
101
92
87
77
63
51
I
m/z

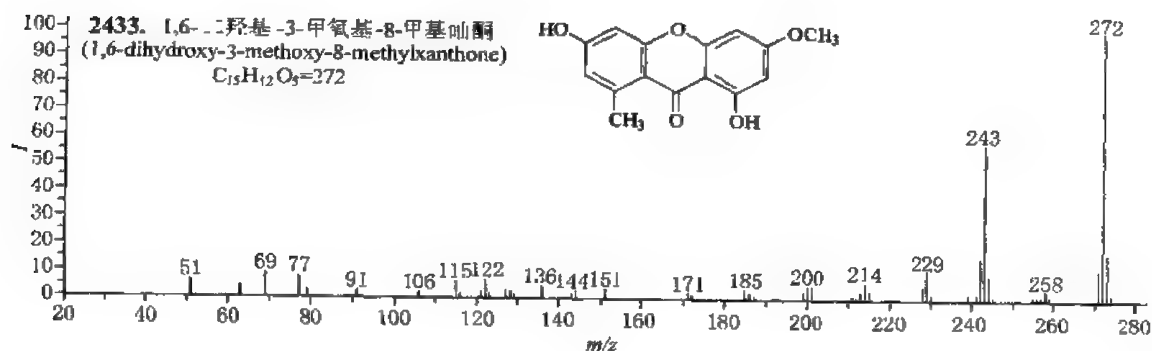

2428. 3-甲氧基呫酮
(3-methoxyxanthone)
$C_{14}H_{10}O_3$=226
OCH3
O
226
197
183
168
155
139
127
121
113
107
99
92
75
63
51
I
m/z

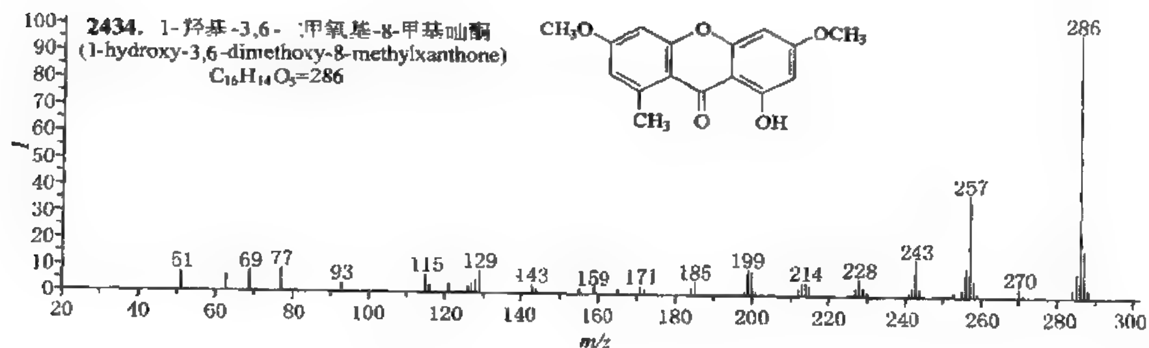

2429. 4-甲氧基呫酮
(4-methoxyxanthone)
$C_{14}H_{10}O_3$=226
OCH3
O
226
211
183
155
139
127
119
113
107
101
91
86
75
63
51
I
m/z

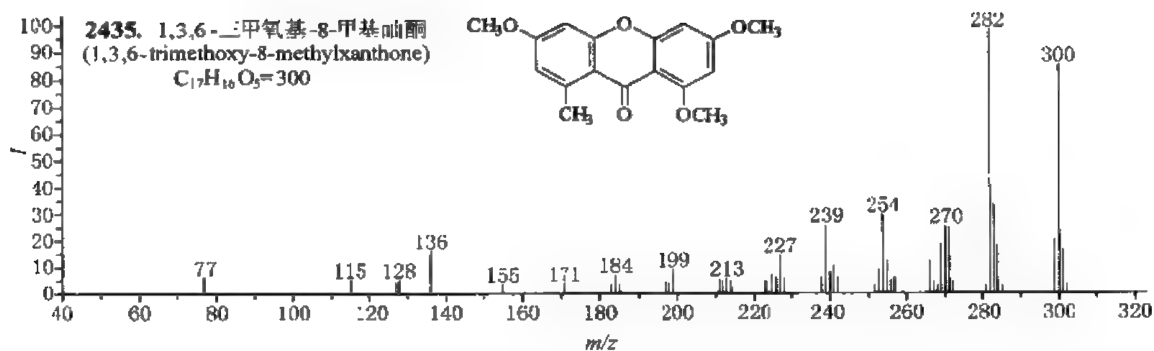

2430. 3,8-二羟基-1-甲氧基呫酮
(3,8-dihydroxy-1-methoxyxanthone)
$C_{14}H_{10}O_5$=258
HO
OH
OH
O
OCH3
258
244
229
212
200
188
171
155
144
137
129
115
108
100
92
77
69
51
I
m/z

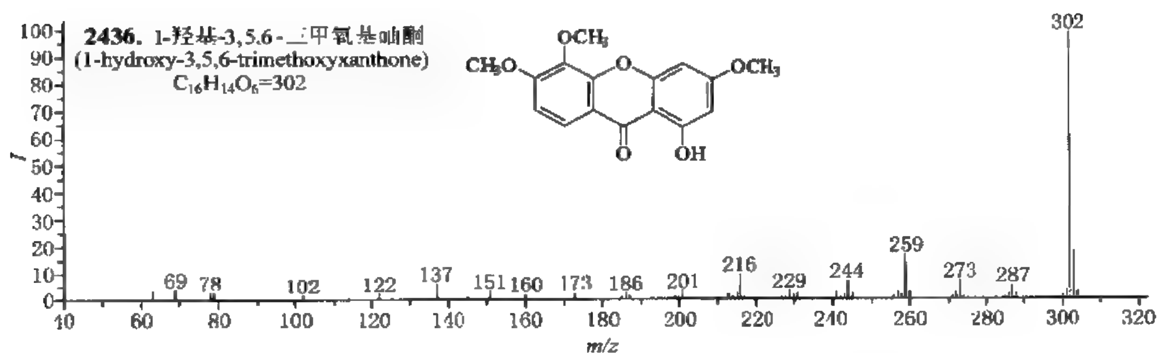

2431. 1,3,6-三羟基-8-甲基吨酮
(1,3,6-trihydroxy-8-methylxanthone)
C14H10O5=258
HO
OH
CH3
O
OH
258
229
51
69
77
91
106
115
129
145
173
186
201
213
242
m/z
I

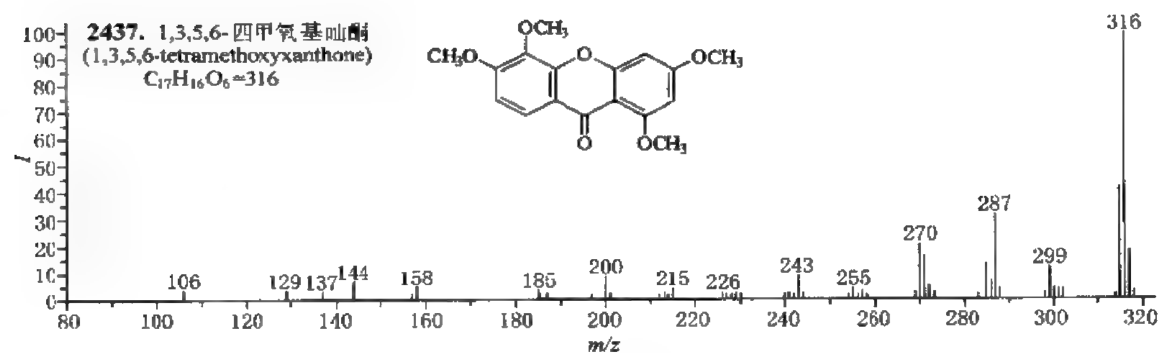

2432. 1,3-二羟基-6-甲氧基-8-甲基吨酮
(1,3-dihydroxy-6-methoxy-8-methylxanthone)
C15H12O5=272
CH3O
OH
CH3
O
OH
272
229
243
39
51
69
77
91
105
115
124
136
155
200
213
m/z
I


2433. 1,6-二羟基-3-甲氧基-8-甲基吨酮
(1,6-dihydroxy-3-methoxy-8-methylxanthone)
C15H12O5=272
HO
OCH3
CH3
O
OH
272
243
229
51
69
77
91
106
115
122
136
144
151
171
185
200
214
258
m/z
I


2434. 1-羟基-3,6-二甲氧基-8-甲基吨酮
(1-hydroxy-3,6-dimethoxy-8-methylxanthone)
C16H14O5=286
CH3O
OCH3
CH3
O
OH
286
257
243
51
69
77
93
115
129
143
159
171
185
199
214
228
270
m/z
I



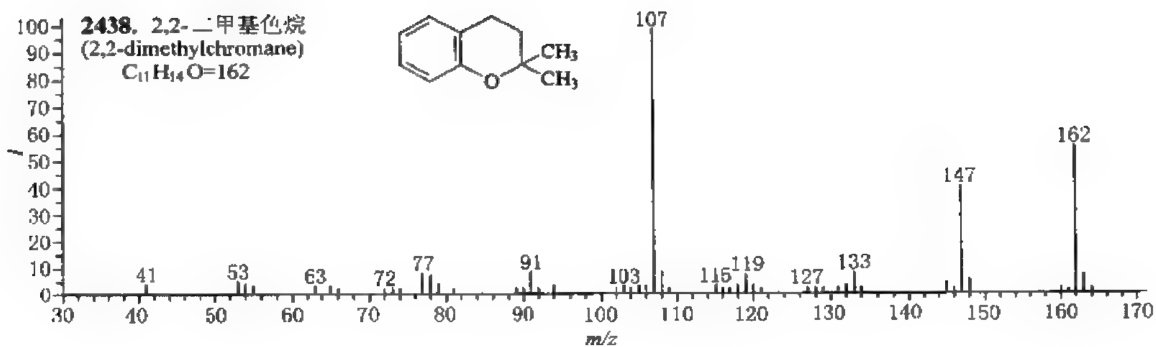



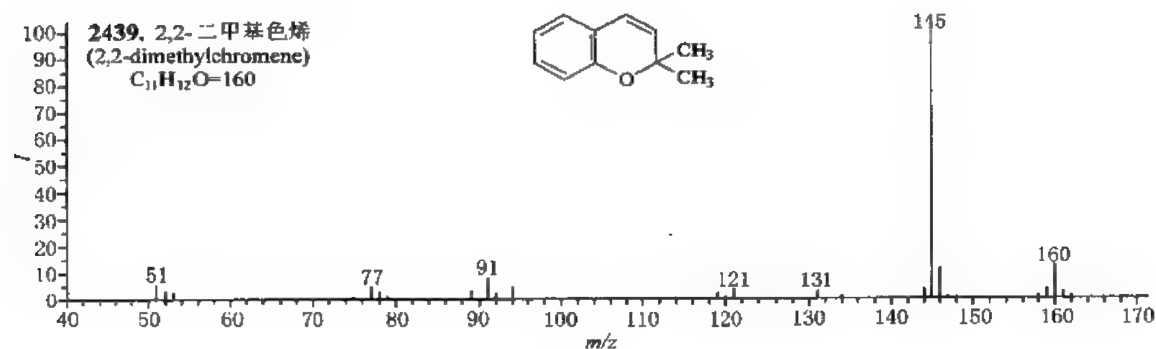

## 第三节　色烷、色烯和色酮类

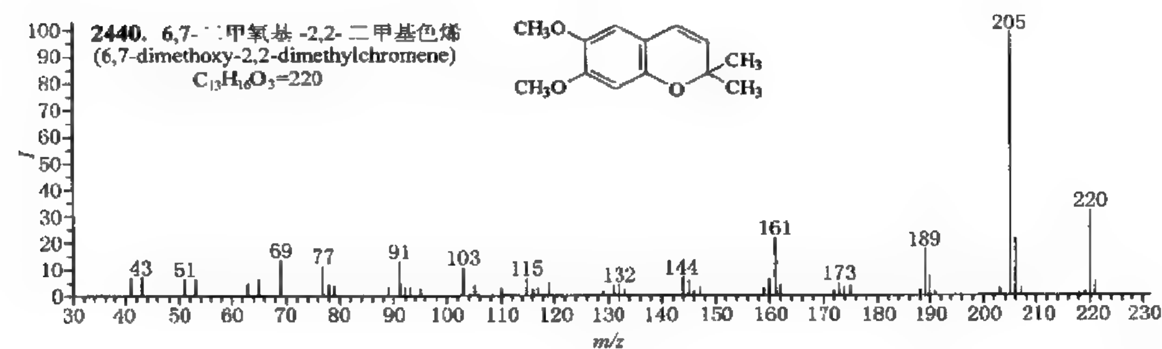
### 一、色烷和色烯类

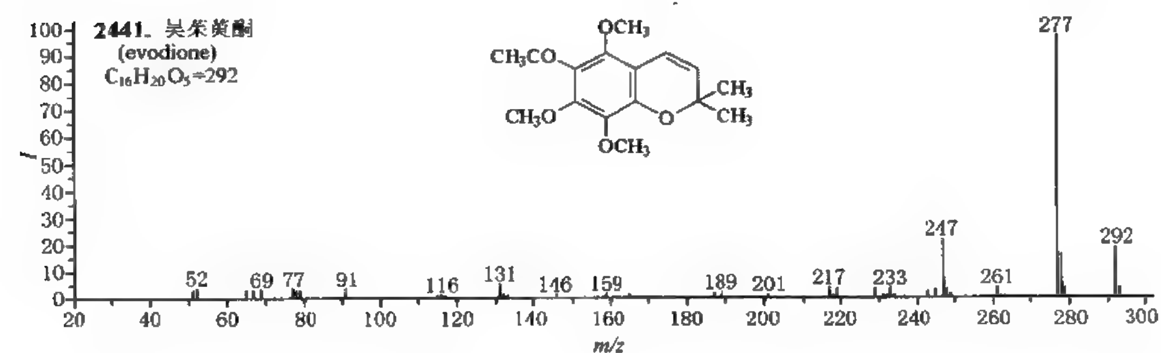
（1）2,2-二甲基色烷（2438）的主要裂解是 $M-CH_3$ 和 $M-C_4H_7$，后者要转移甲基上的氢原子，生成的离子具有邻羟基苄基结构。

（2）2,2-二甲基色烯类（2439～2441）的主要裂解是强烈地失去甲基，生成的离子具有完全芳香化的结构。


2438. 2,2-二甲基色烷
(2,2-dimethylchromane)
$C_{11}H_{14}O$=162
CH3
CH3
O
107
162
147
41
53
63
72
77
91
103
115
119
127
133
I
m/z


2439. 2,2-二甲基色烯
(2,2-dimethylchromene)
$C_{11}H_{12}O$=160
CH3
CH3
O
145
160
51
77
91
121
131
I
m/z

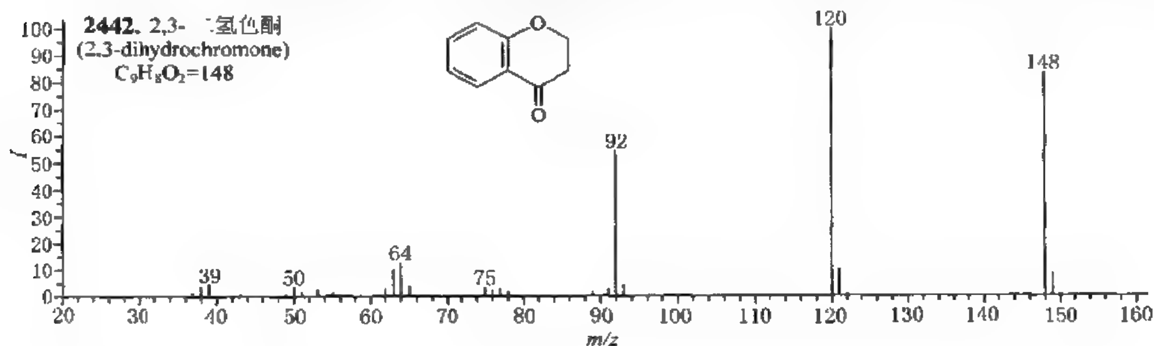

2440. 6,7-二甲氧基-2,2-二甲基色烯
(6,7-dimethoxy-2,2-dimethylchromene)
$C_{13}H_{16}O_3$=220
CH3O
CH3O
CH3
CH3
O
205
220
189
161
43
51
69
77
91
103
115
132
144
173
I
m/z

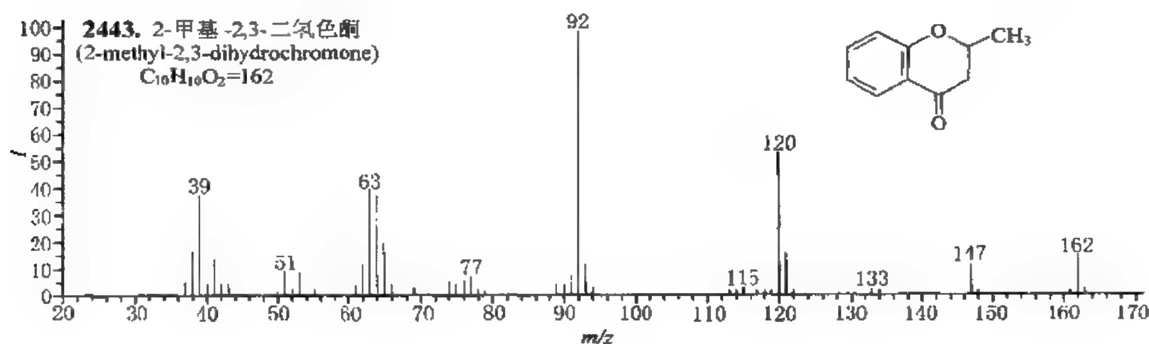

2441. 吴茱萸酮
(evodione)
$C_{16}H_{20}O_5$=292
OCH3
CH3CO
CH3O
OCH3
CH3
CH3
O
277
292
247
52
69
77
91
116
131
146
159
189
201
217
233
261
I
m/z

## 二、二氢色酮类

（1）2,3-二氢色酮（2442）的裂解途径是 M$-C_2H_4-CO-CO$。

（2）2-甲基-2,3-二氢色酮（2443）的裂解途径有 M$-CH_3$ 和 M$-CH_3CHCH_2-CO-CO$。



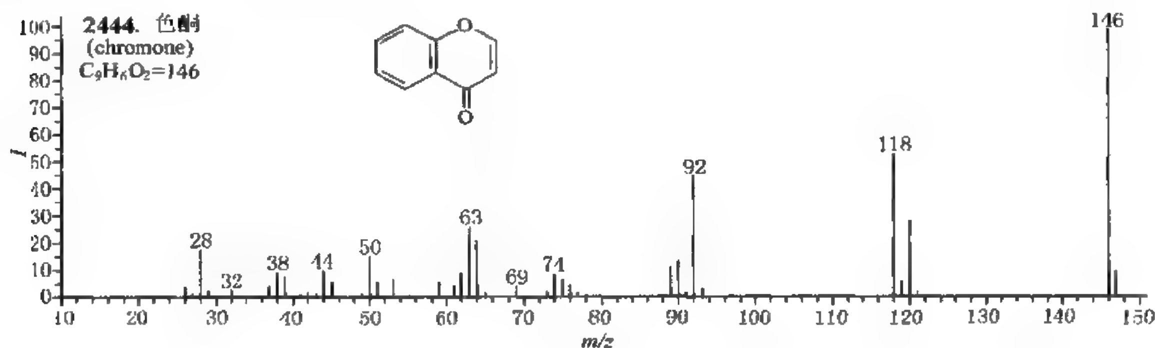




## 三、色 酮 类

（1）色酮（2444）本身的裂解途径是 M$-C_2H_2-CO-CO$ 或 M$-CO-C_2H_2-CO$。

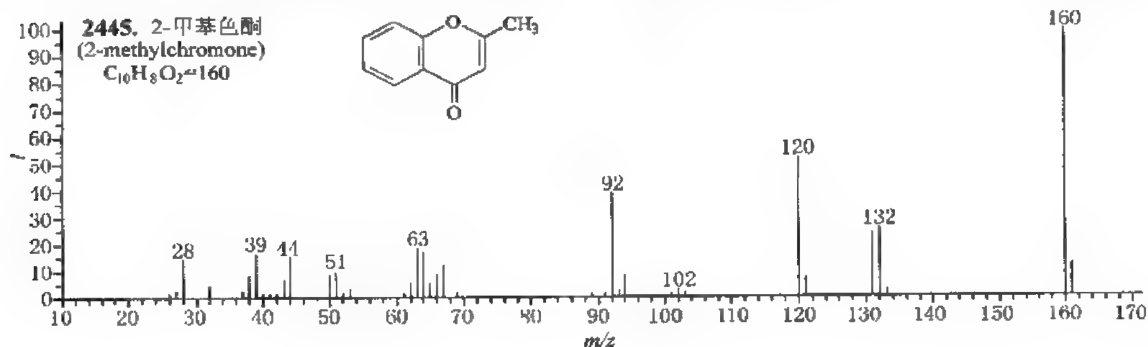
（2）2-甲基色酮（2445）的裂解途径有 M$-CO-H$ 和 M$-CH_3CCH-CO-CO$，失去的乙炔和甲基乙炔来自 $C_2$ 和 $C_3$，可用 RDA 裂解来解释。

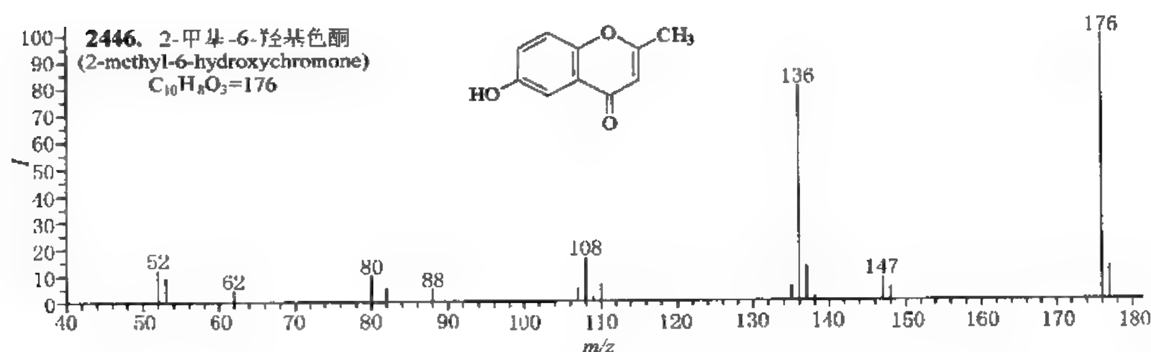
（3）2-色酮羧酸（2447）的裂解途径有 M$-CO-OH$ 和 M$-CHCCOOH-CO$，失去的 CHCCOOH 基因仍然来自 RDA 裂解。

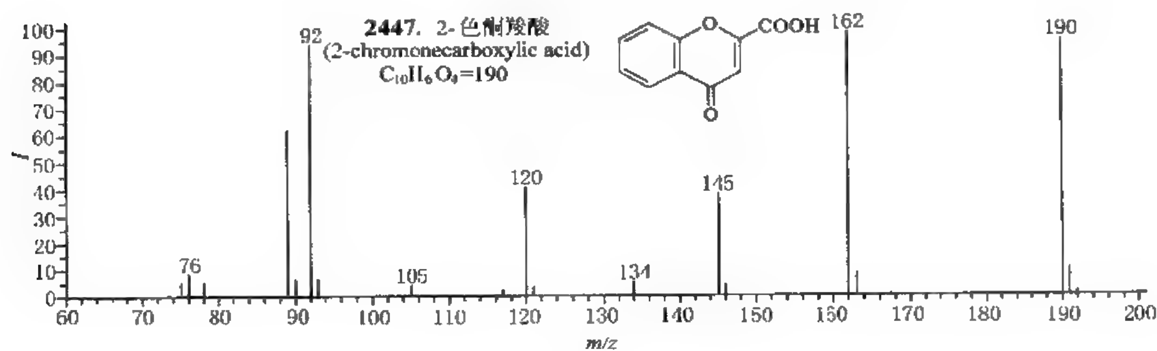


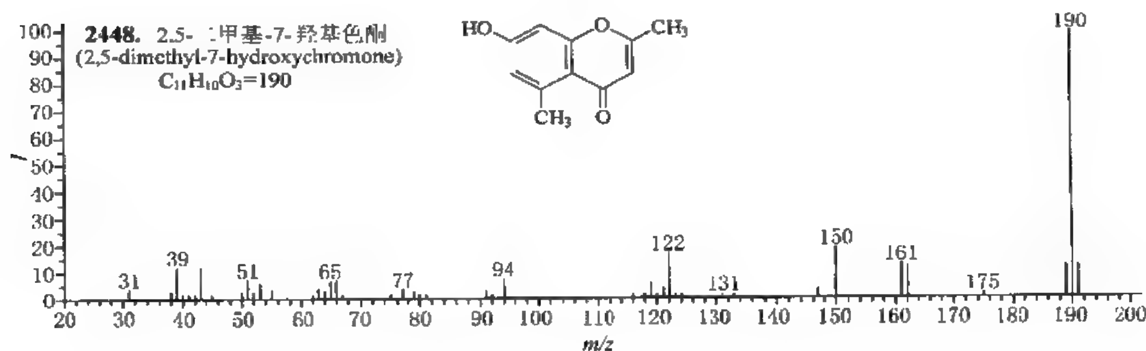
(4) 具有 $C_5$ 甲氧基的色酮类化合物，如维斯那津(2454)，有明显的失一氧化碳后再失水的离子，这与 $C_5$ 甲氧基黄酮类化合物的情形一致（见第十七章第一节）。

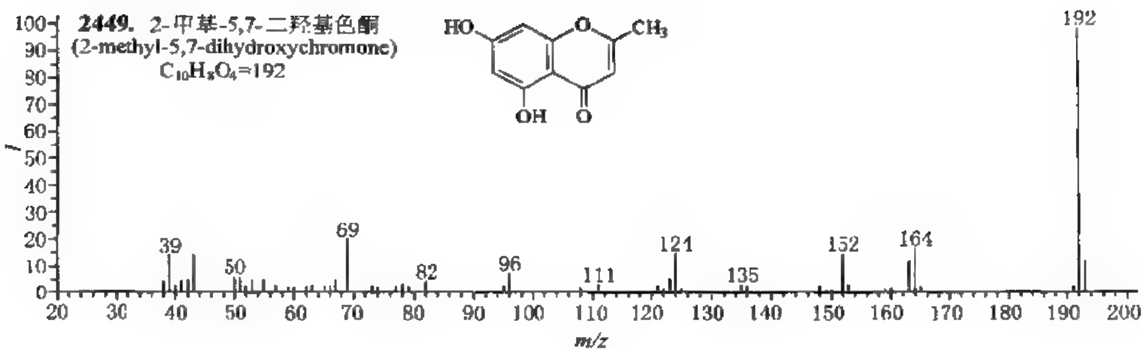
(5) 黑曲定(2455)的基峰来自分子离子的一半再加一氢原子，离子 $m/z$ 274 尚不能解释。

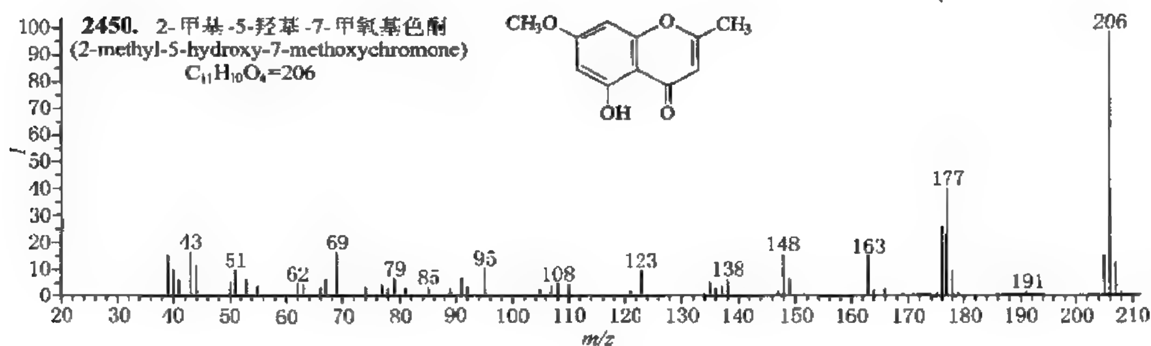


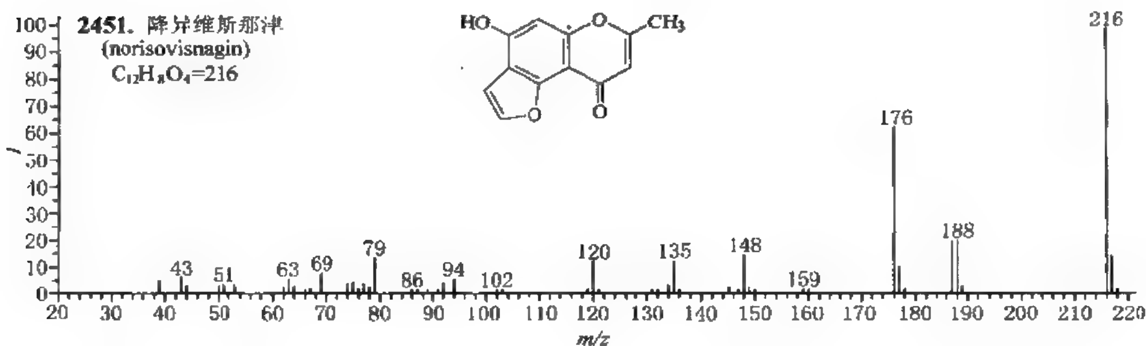



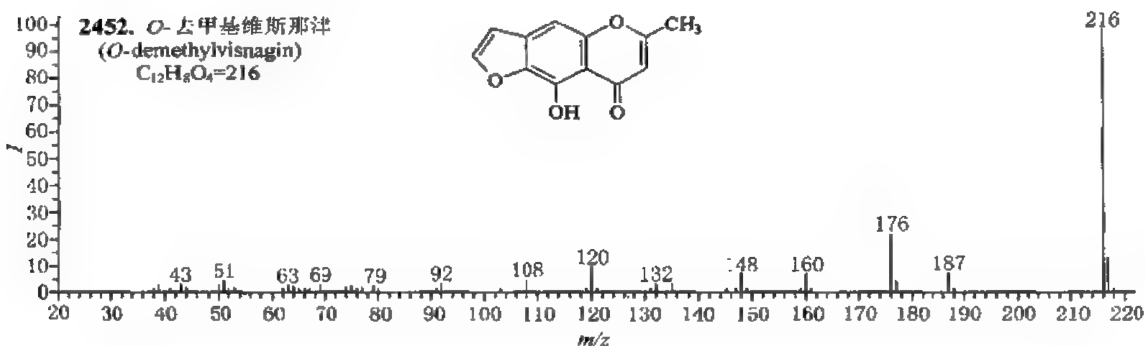



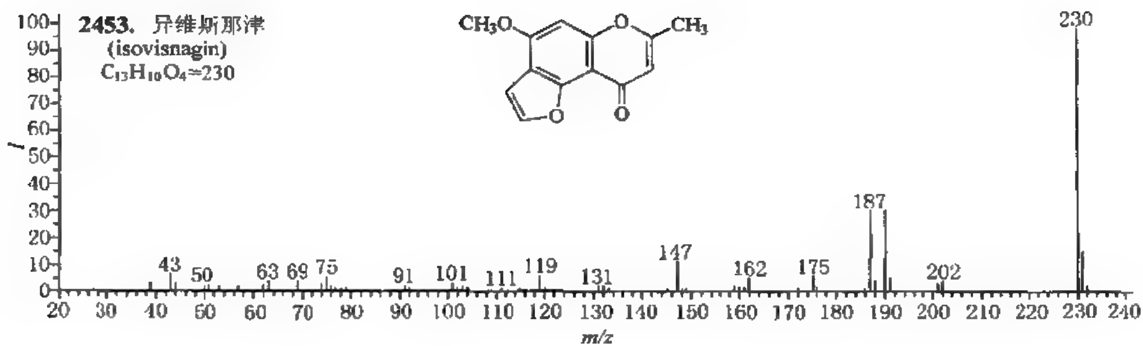



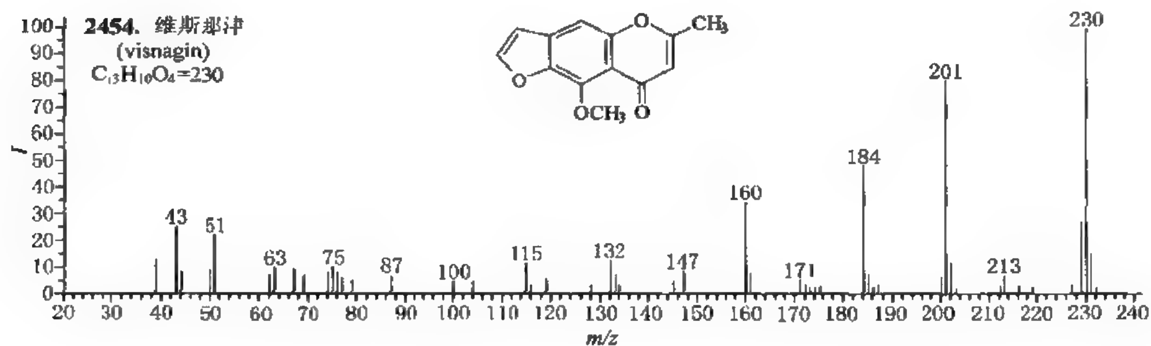

2449. 2-甲基-5,7-二羟基色酮
(2-methyl-5,7-dihydroxychromone)
$C_{10}H_8O_4$=192
HO
O
$CH_3$
OH
O
I
m/z

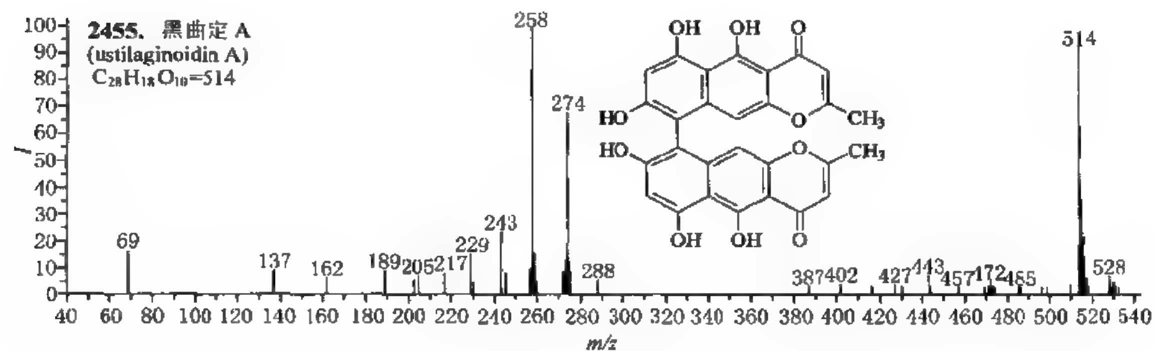

2450. 2-甲基-5-羟基-7-甲氧基色酮
(2-methyl-5-hydroxy-7-methoxychromone)
$C_{11}H_{10}O_4$=206
$CH_3O$
O
$CH_3$
OH
O
I
m/z


2451. 降异维斯那津
(norisovisnagin)
$C_{12}H_8O_4$=216
HO
O
$CH_3$
O
O
I
m/z


2452. O-去甲基维斯那津
(O-demethylvisnagin)
$C_{12}H_8O_4$=216
O
$CH_3$
O
OH
O
I
m/z


2453. 异维斯那津
(isovisnagin)
$C_{13}H_{10}O_4$=230
CH₃O
O
CH₃
O
O
230
187
147
162
175
202
43
50
63
69
75
91
101
111
119
131
m/z


2454. 维斯那津
(visnagin)
$C_{13}H_{10}O_4$=230
CH₃
OCH₃
230
201
184
160
43
51
63
75
87
100
115
132
147
171
213
m/z


2455. 黑曲定 A
(ustilaginoidin A)
$C_{28}H_{18}O_{10}$=514
OH
HO
CH₃
258
274
514
243
229
69
137
162
189
205
217
288
387
402
427
443
457
528
m/z

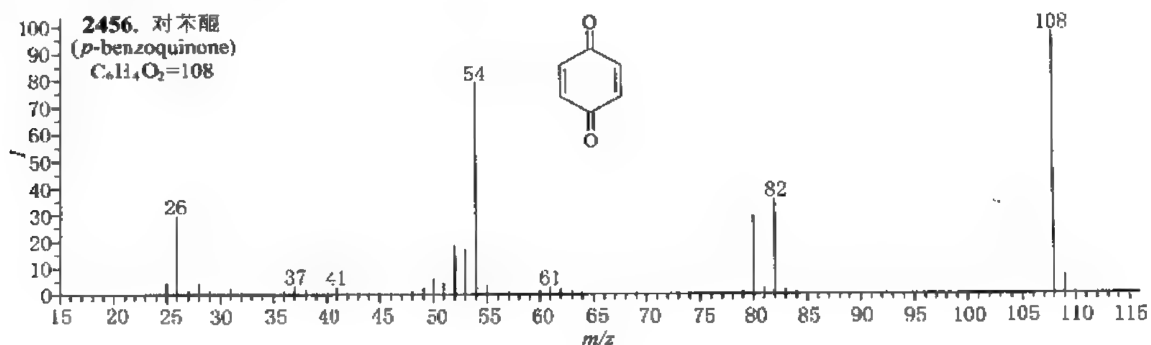
# 第十九章 醌 类

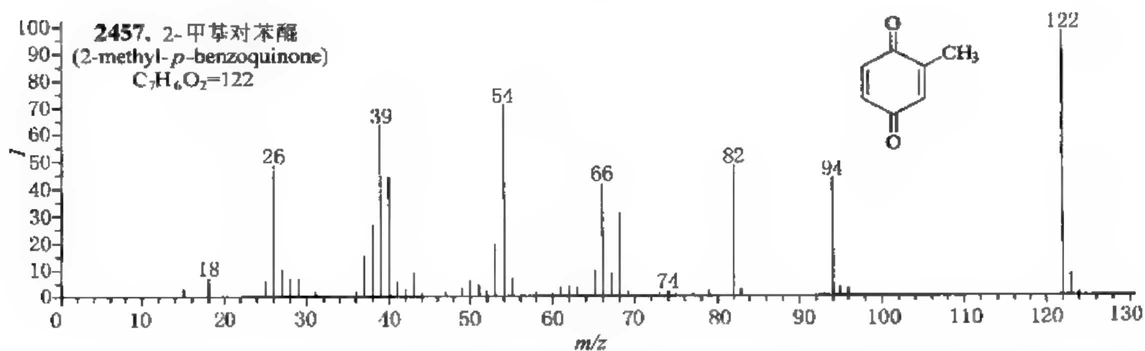
## 第一节 苯 醌 类

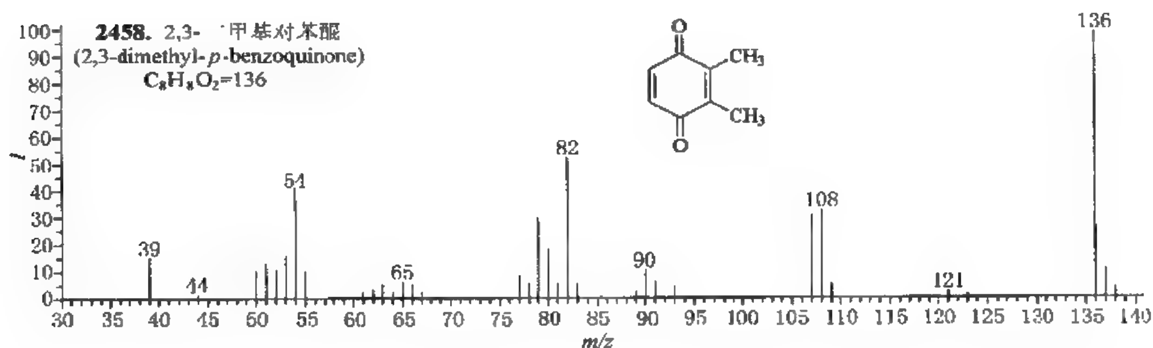
### 一、对苯醌和甲基对苯醌类

（1）对苯醌（2456）的主要裂解途径是 $M-C_2H_2-CO-CO$ 和 $M-CO-C_2H_2-CO$。

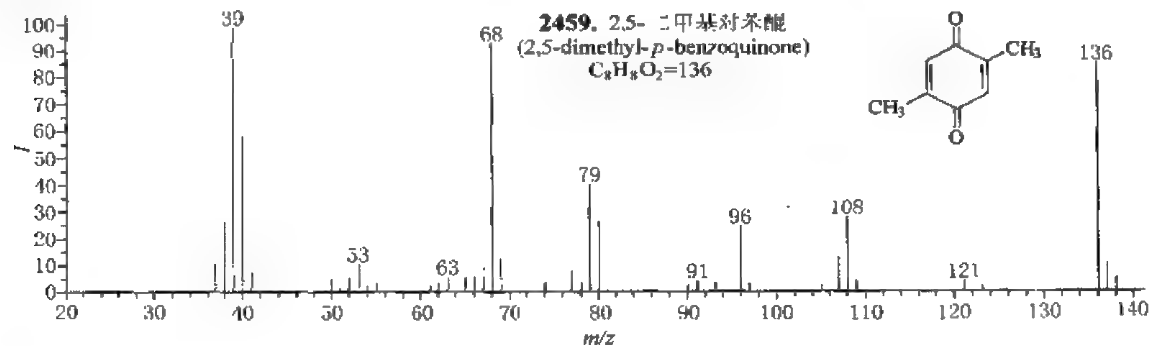
（2）2-甲基对苯醌（2457）的裂解途径是 $M-CO-C_2H_2-CO$，$M-CO-CO-C_2H_2$ 和 $M-CH_3CCH-CO-CO$。

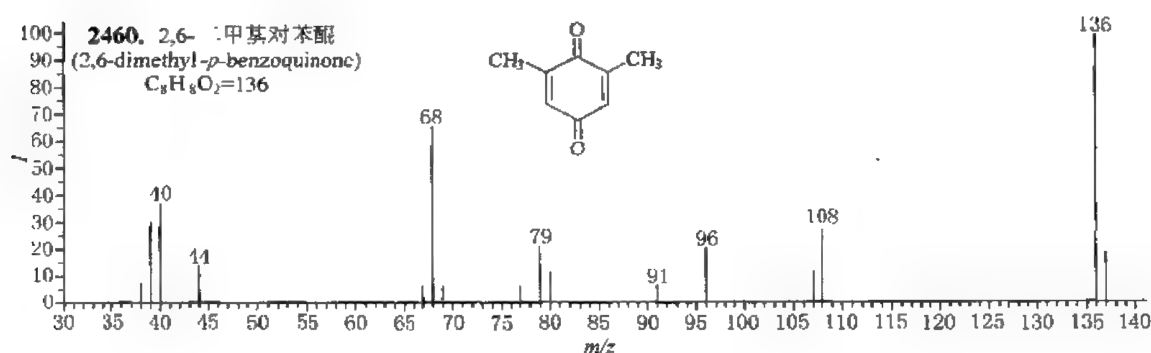


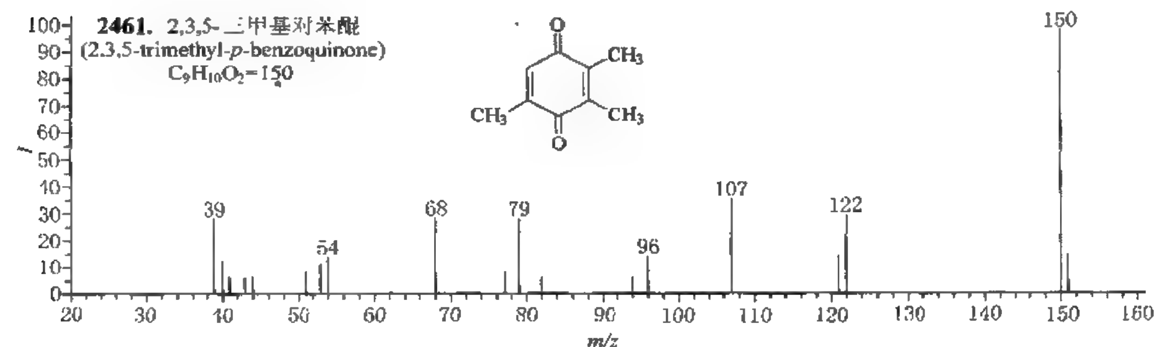



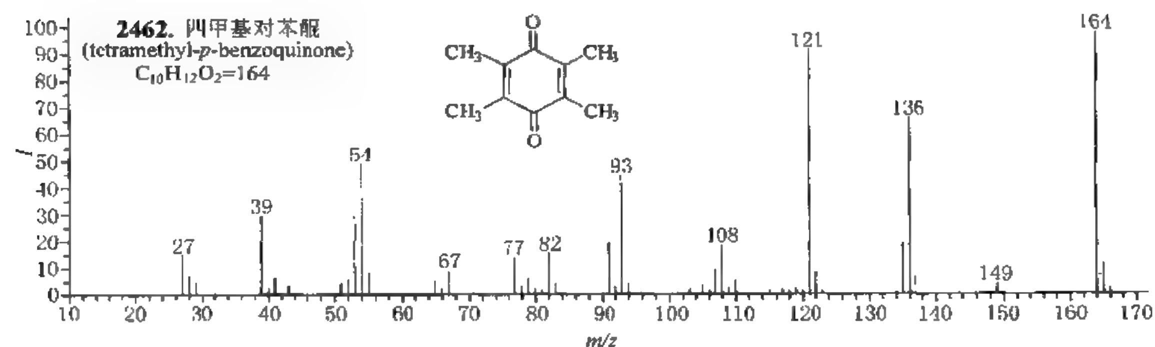



（3）多甲基对苯醌类（2458～2462）的裂解也是失一氧化碳，失乙炔时总是失带有多个甲基的乙炔，许多离子还能失氢。



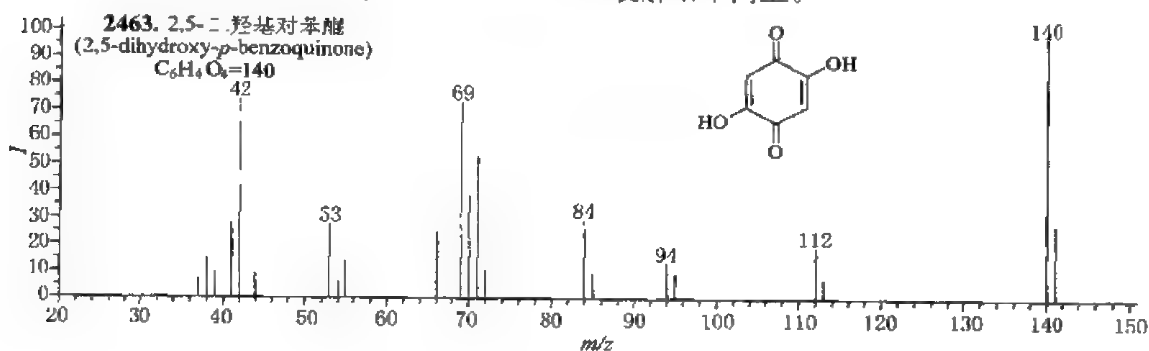



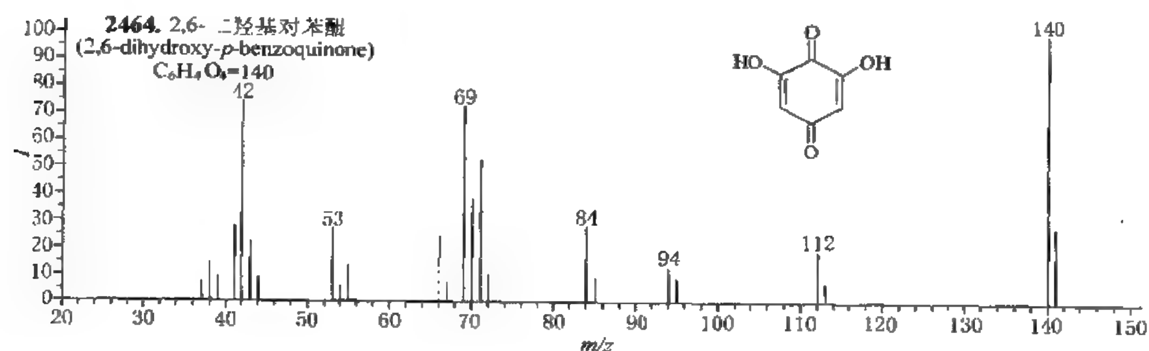



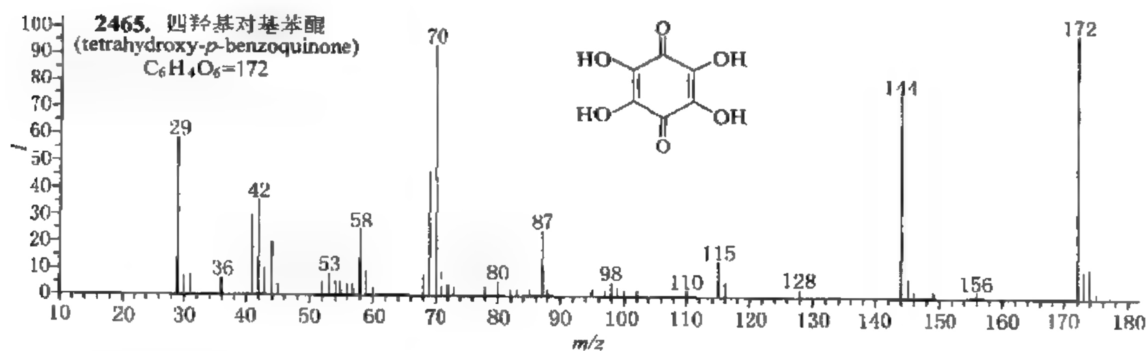
## 二、羟基对苯醌类

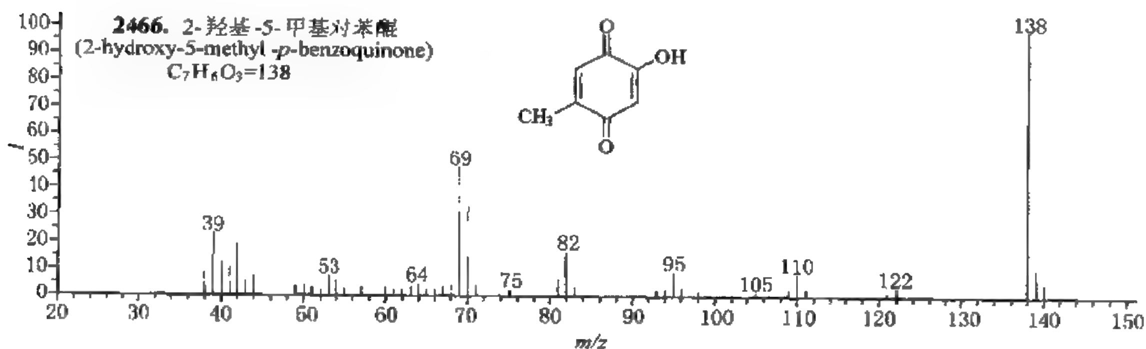
（1）羟基取代的对苯醌类（2463～2465）主要是失一氧化碳，失去乙炔或取代乙炔的裂解较少。

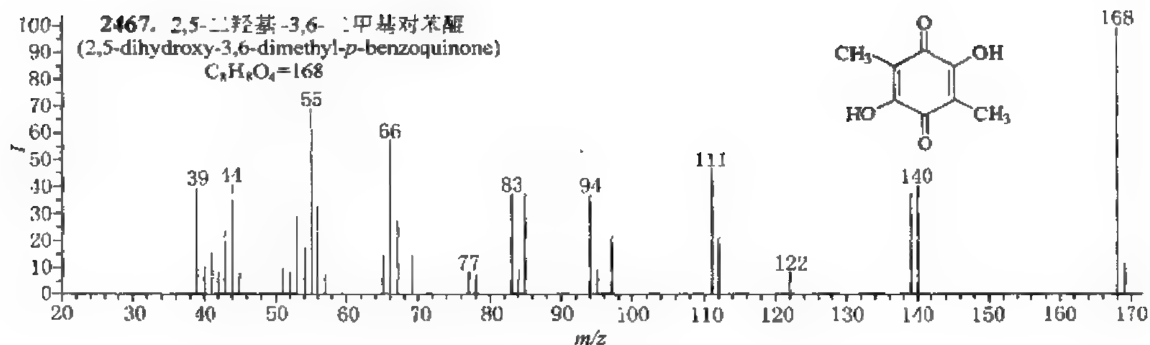
（2）甲基和羟基混合取代者（2466，2467）裂解基本同上。



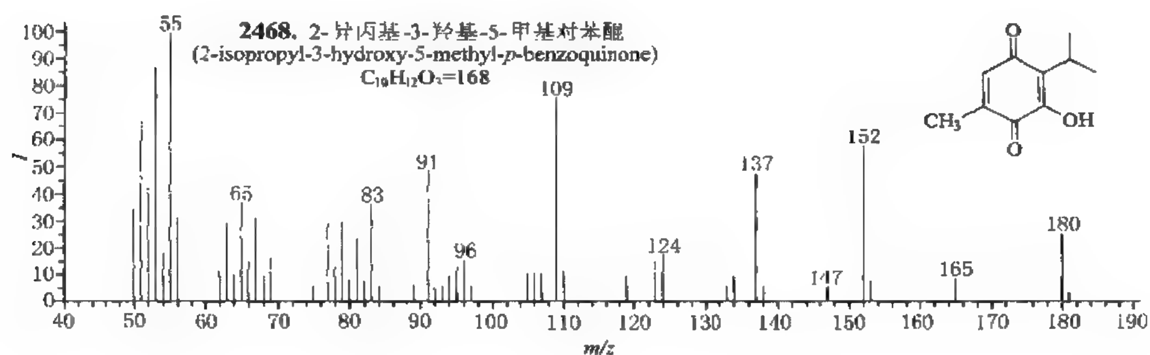



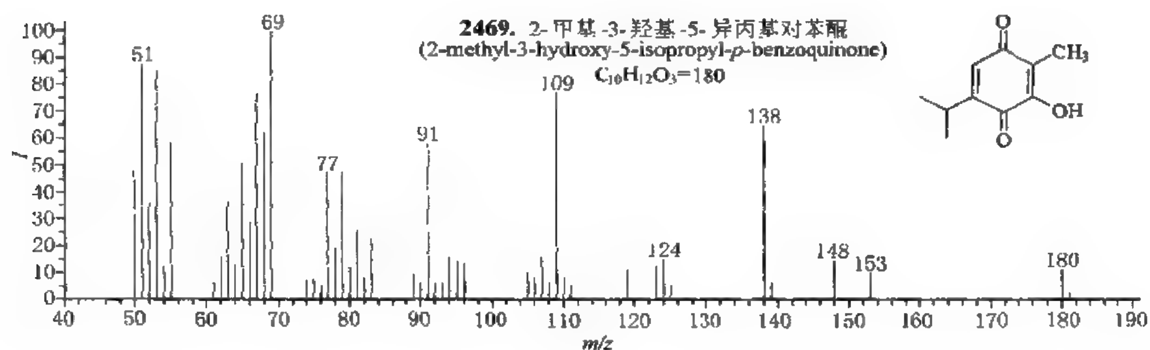






## 三、异丙基对苯醌类

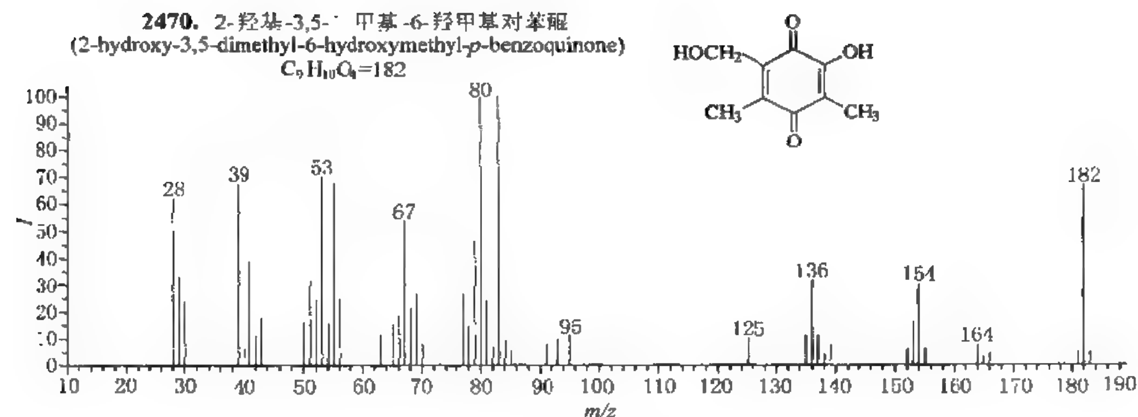
这类化合物（2468，2469）易失甲基。



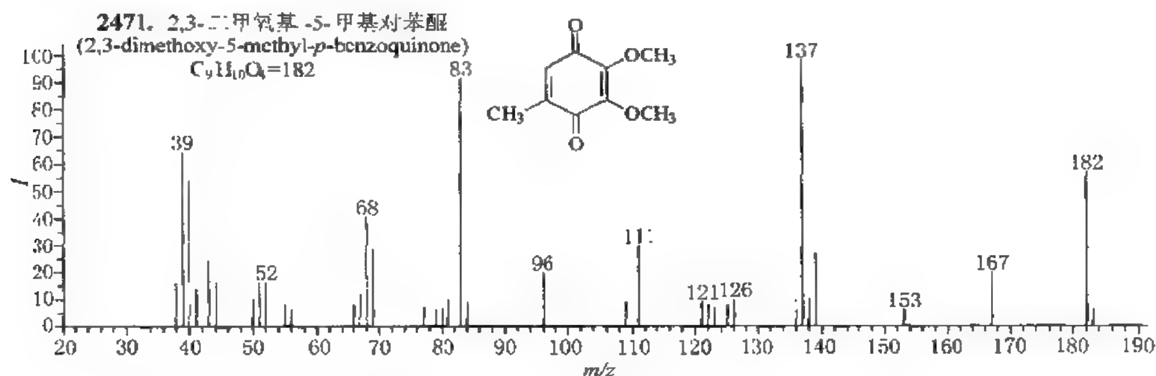

## 四、羟甲基对苯醌类

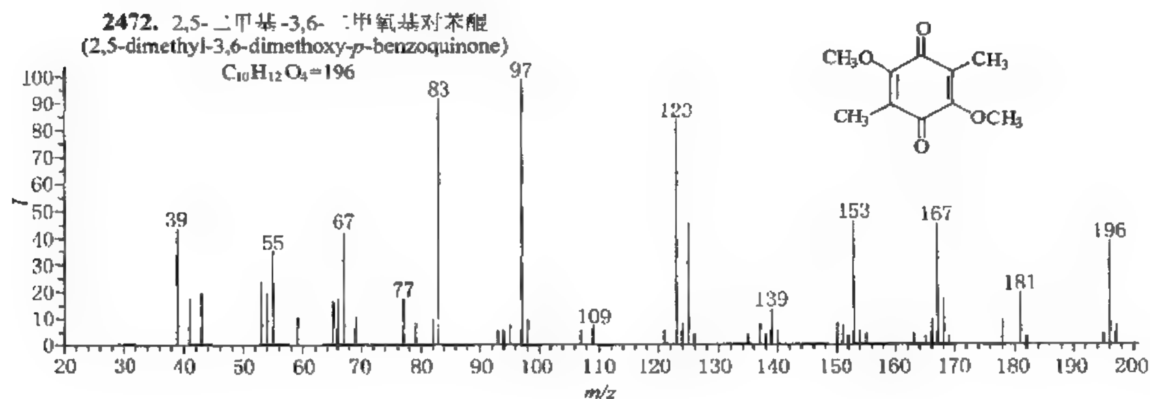
这类化合物（2470）能失水和失甲醛。




## 五、甲氧基对苯醌类

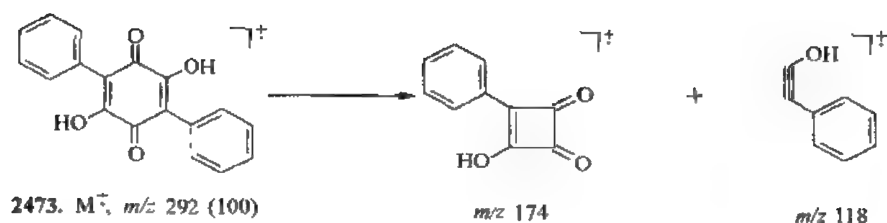
有甲氧基取代者（2471，2472）能失去甲醛。



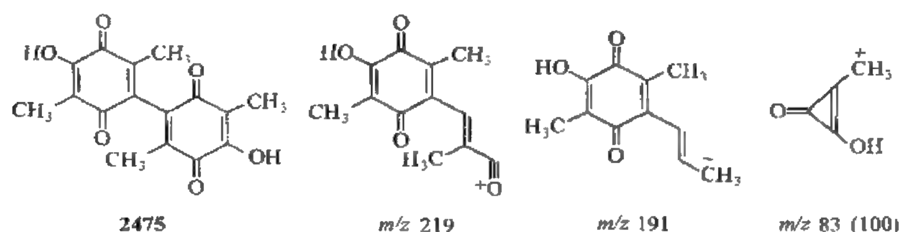

## 六、其他苯醌类化合物

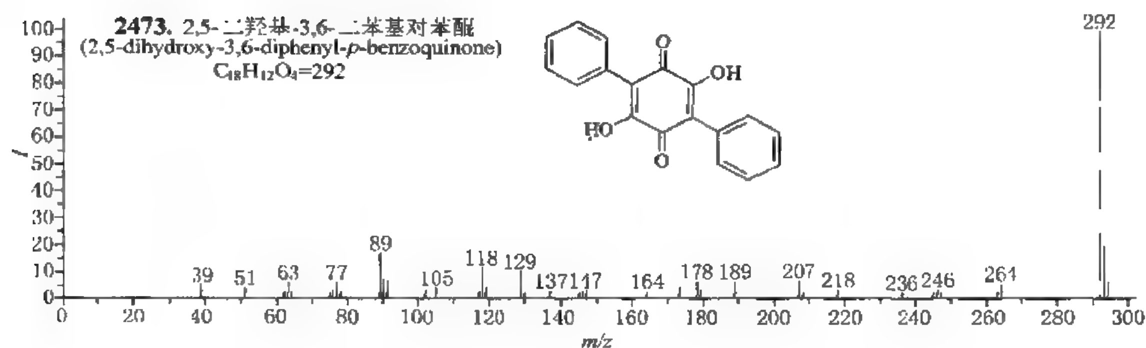
（1）2,5-二羟基-3,6-二苯基对苯醌（2473）除了能连续失去一氧化碳外，尚可失去取代乙炔的一对互补离子 $m/z$ 174（M－118）和 118（M－174）：

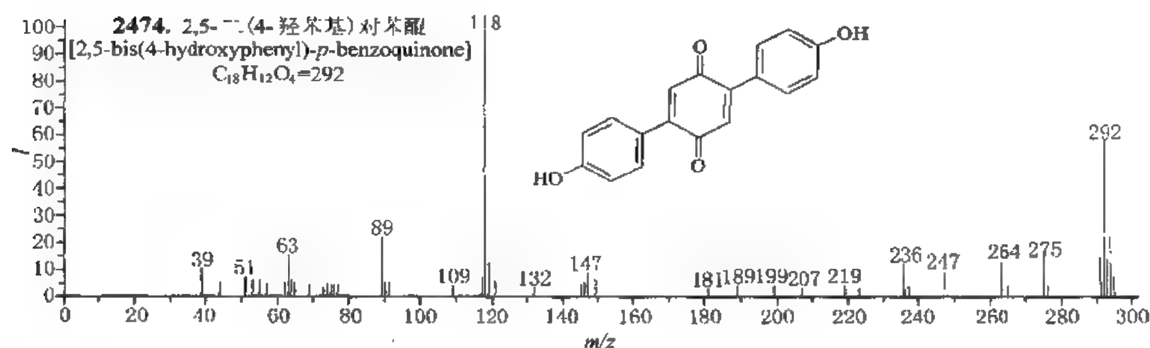


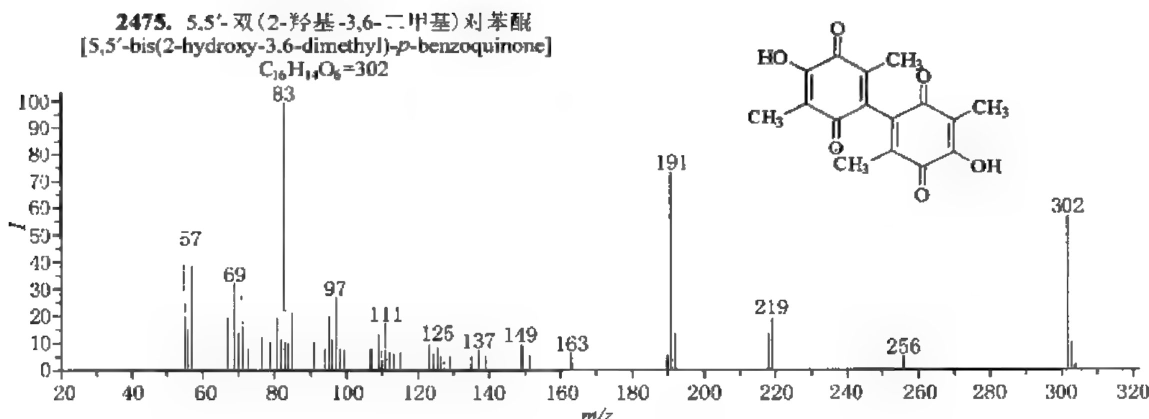

（2）2,5-二（4-羟基苯基）对苯醌（2474）只出现了 $m/z$ 118，且为基峰，这是对羟基苯基乙炔离子。

（3）5，5′-双（2-羟基-3，6-二甲基）对苯醌（2475）主要有三个碎片离子，即 $m/z$ 219、191 和 $m/z$ 83（100）






## 第二节　其他醌类

### 一、萘醌类

萘醌类裂解方式与苯醌类的大致相同，也有三种，即失去一氧化碳；失去乙炔和交叉裂解失去环丙烯酮 O=◁。

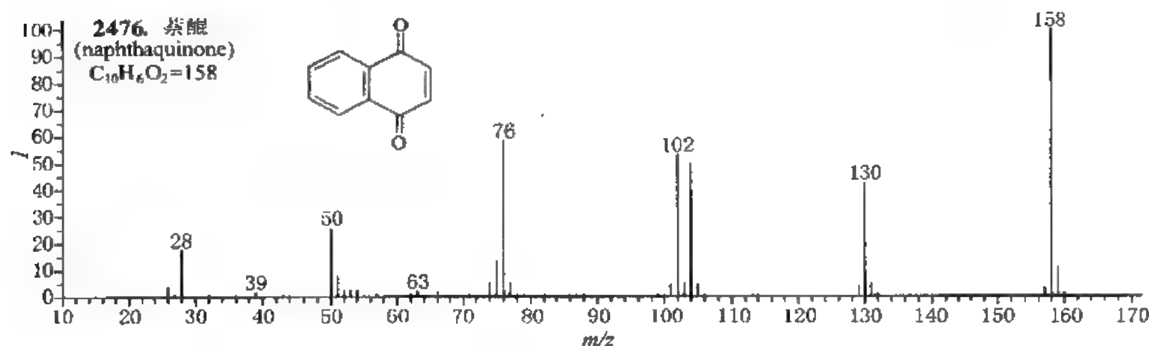
(1) 萘醌 (2476) 有两条裂解途径，即 M—CO—CO—$C_2H_2$—$C_2H_2$ 和 M—O=◁—$C_2H_2$—CO—$C_2H_2$

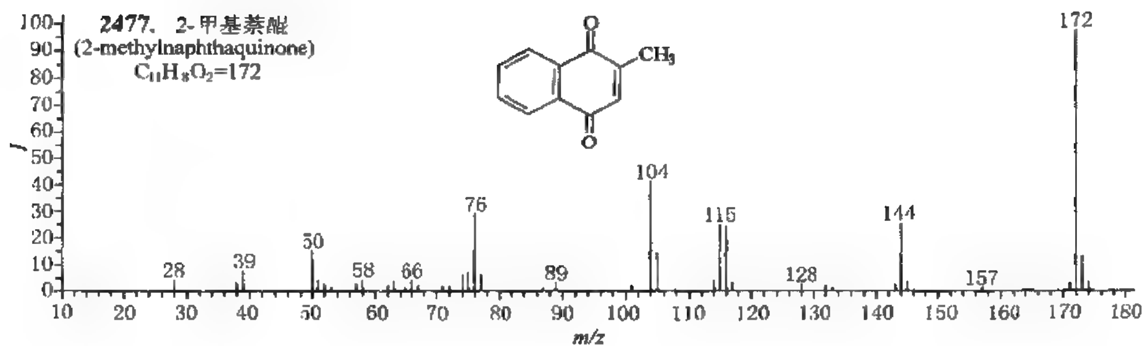
(2) 甲基萘醌类 (2477～2479) 的裂解方式同萘醌的，失环丙烯酮要加进甲基，即失 O=◁($CH_3$) 或 O=◁($CH_3$)($CH_3$)。另外增加了各种离子再失一氢原子的离子和 M—$CH_3$ 离子。

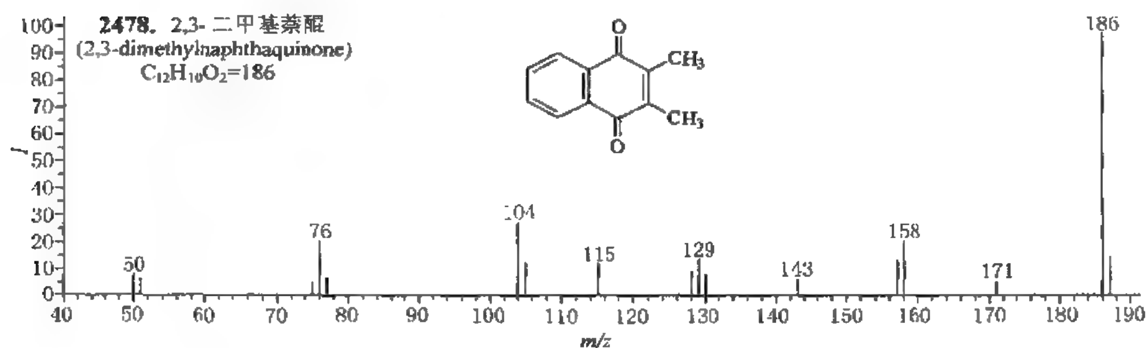
(3) $C_2$或 $C_3$ 有羟基取代的萘醌类 (2480～2484)，失乙炔和交叉裂解减弱，而增加了失 69u 和 85u 的离子，失去的 69u 是 OC(•)=C=O，失去的 85u 是 OC—C(=O)OH。苯环上有羟基取代的萘醌 (2482～2487) 与萘醌的裂解相似。

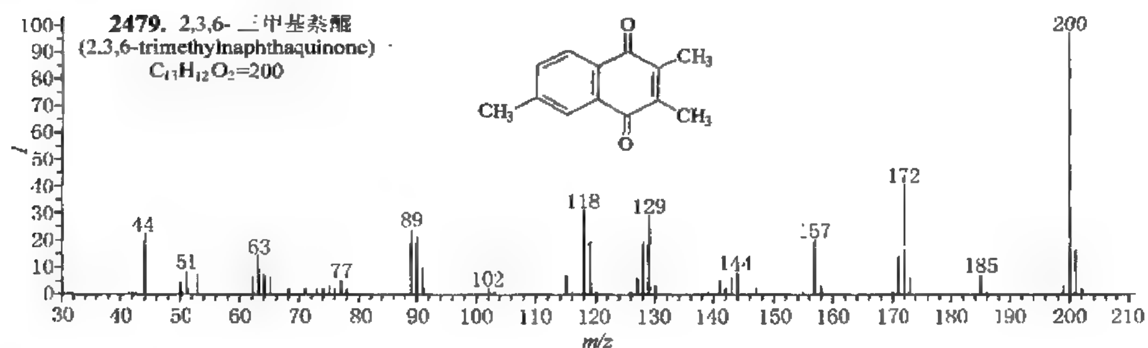
(4) 甲氧基取代者 (2488～2494) 增加了失去甲醛的离子，其他裂解同前述。

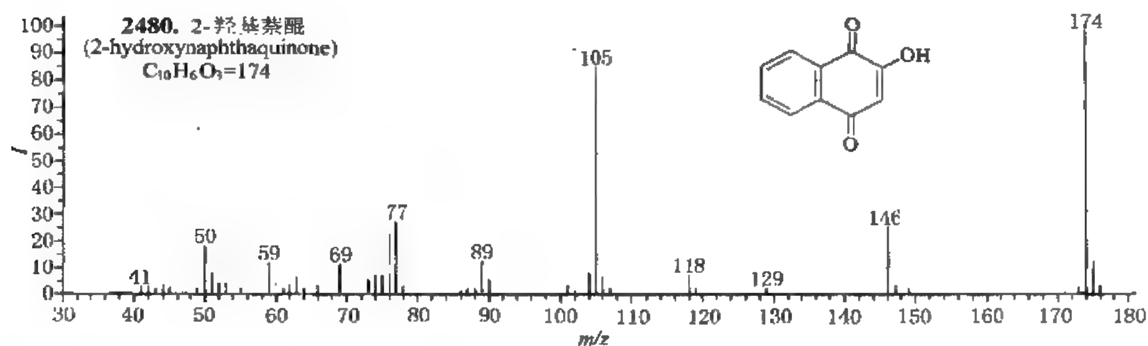
(5) 2-乙酰基萘醌 (2498) 增加了失去乙烯酮的离子。

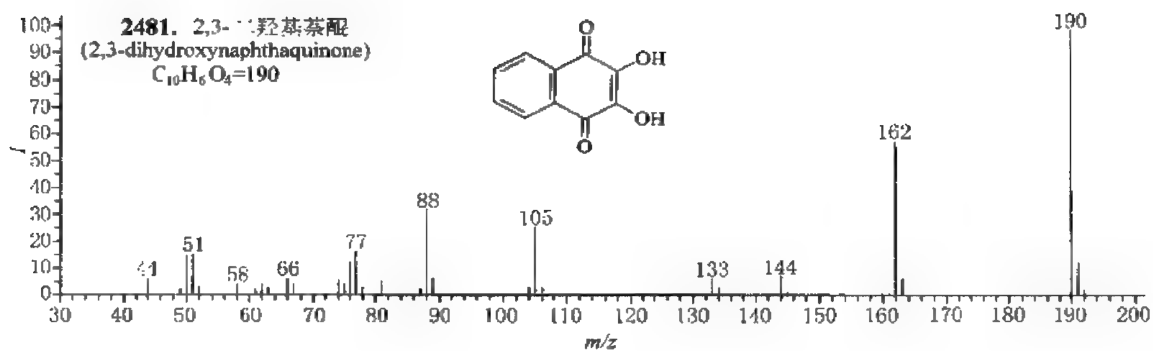


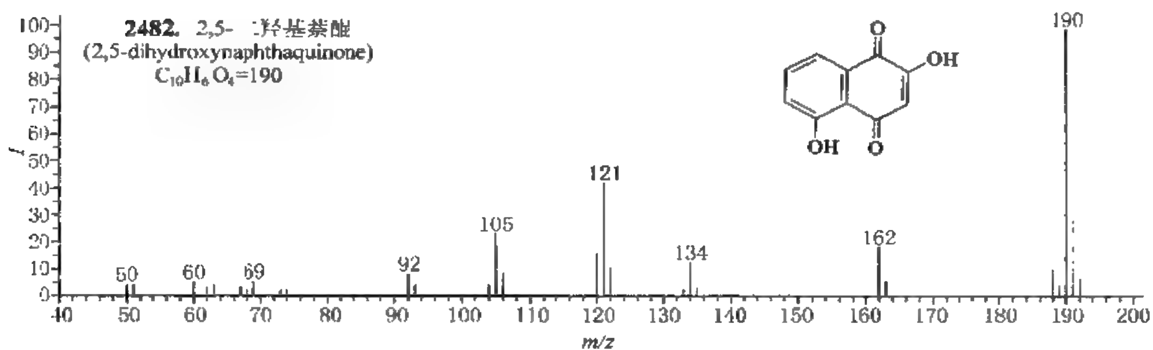

2477. 2-甲基萘醌
(2-methylnaphthaquinone)
$C_{11}H_8O_2$=172
I
m/z

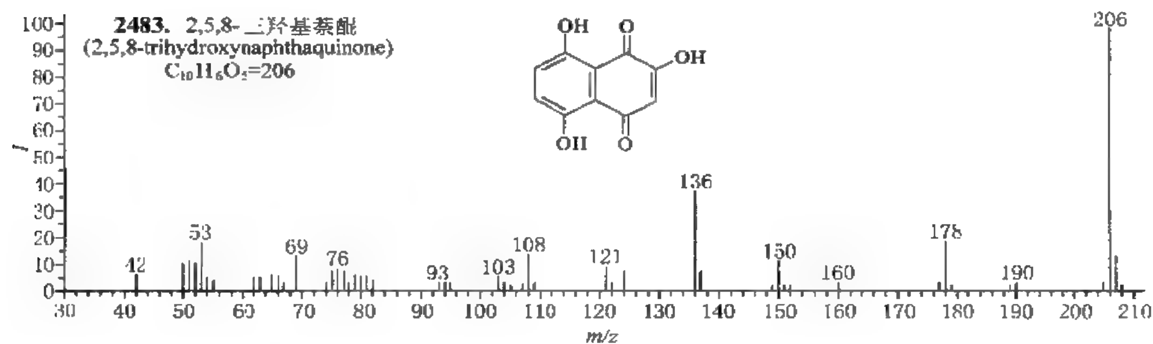

2478. 2,3-二甲基萘醌
(2,3-dimethylnaphthaquinone)
$C_{12}H_{10}O_2$=186
I
m/z

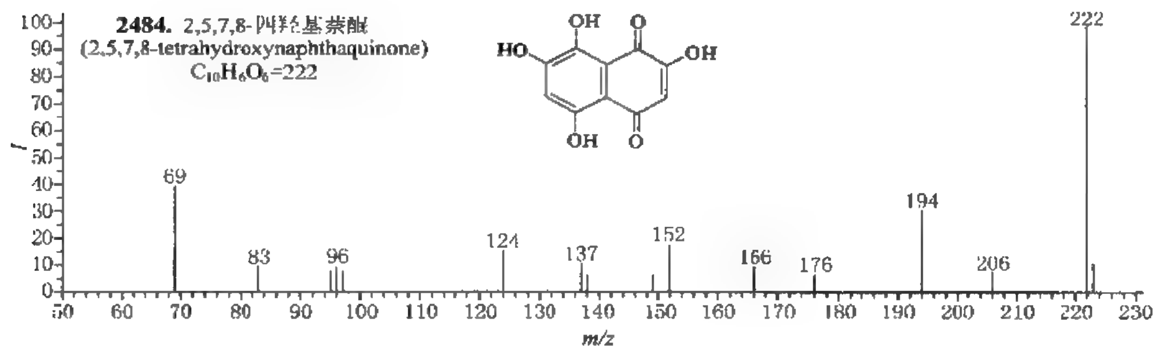

2479. 2,3,6-三甲基萘醌
(2,3,6-trimethylnaphthaquinone)
$C_{13}H_{12}O_2$=200
I
m/z

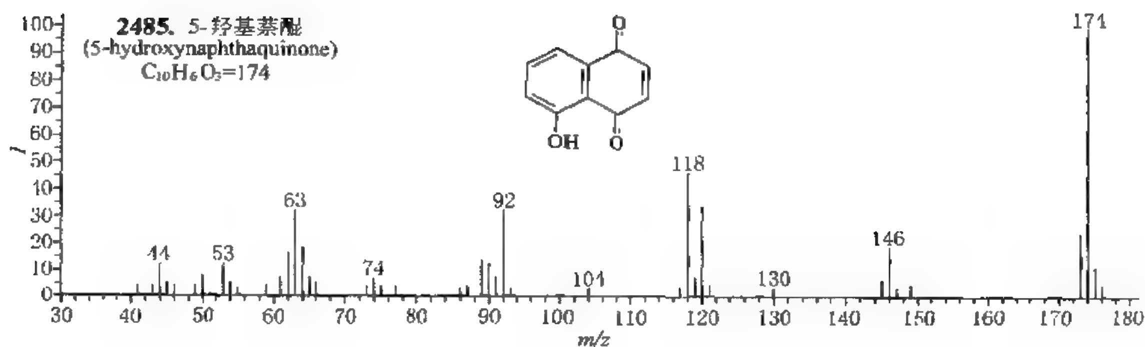

2480. 2-羟基萘醌
(2-hydroxynaphthaquinone)
$C_{10}H_6O_3$=174
I
m/z

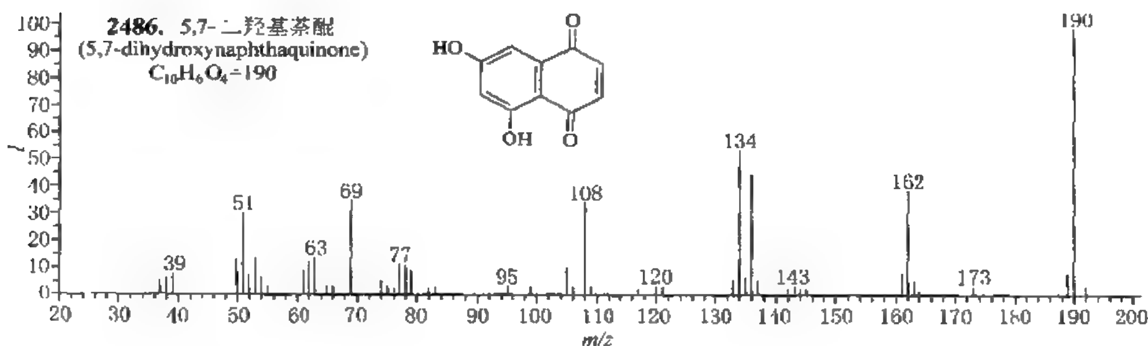

2481. 2,3-二羟基萘醌
(2,3-dihydroxynaphthaquinone)
$C_{10}H_6O_4$=190
OH
OH
O
O
190
162
88
105
77
51
41
56
66
133
144
I
m/z

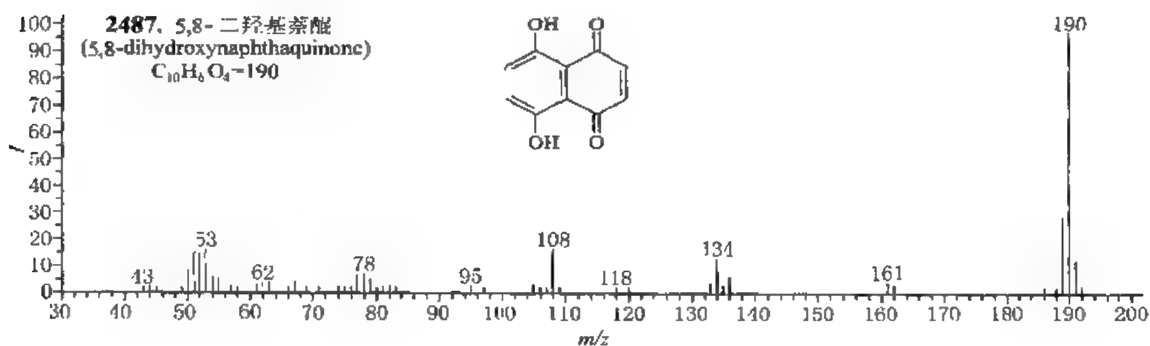

2482. 2,5-二羟基萘醌
(2,5-dihydroxynaphthaquinone)
$C_{10}H_6O_4$=190
O
OH
OH
O
190
121
105
162
134
92
50
60
69
I
m/z

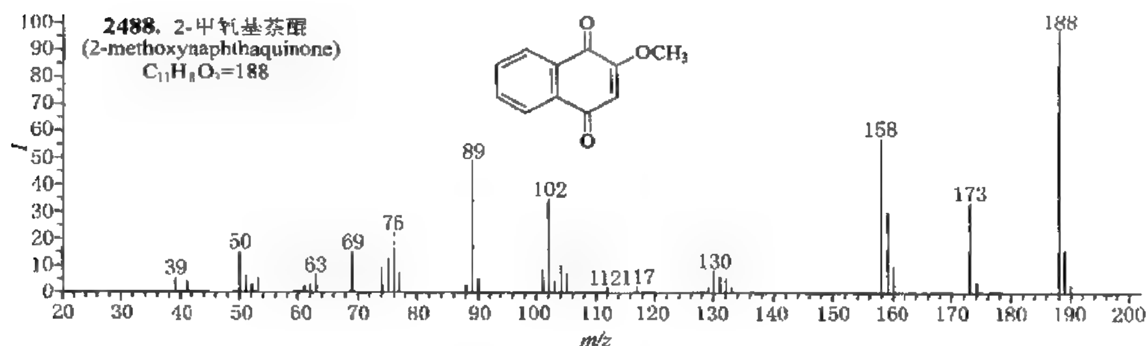

2483. 2,5,8-三羟基萘醌
(2,5,8-trihydroxynaphthaquinone)
$C_{10}H_6O_5$=206
OH
O
OH
OH
O
206
136
53
178
69
76
150
108
121
42
93
103
160
190
I
m/z

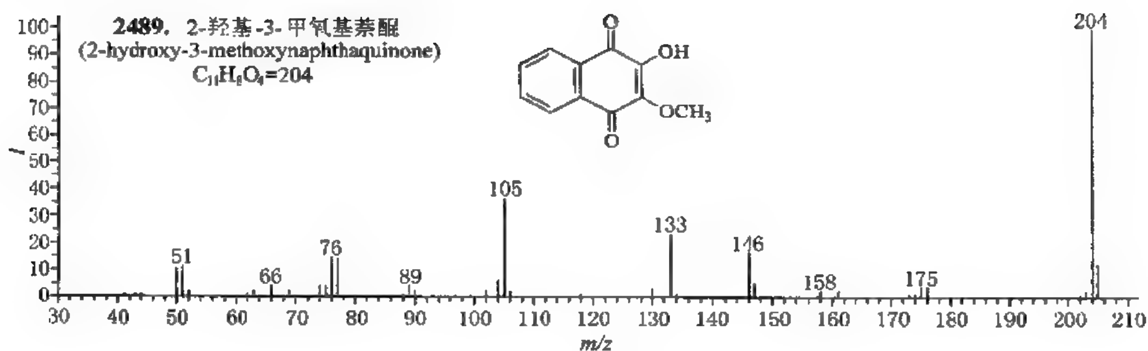

2484. 2,5,7,8-四羟基萘醌
(2,5,7,8-tetrahydroxynaphthaquinone)
$C_{10}H_6O_6$=222
OH
O
HO
OH
OH
O
222
69
194
124
152
137
166
83
96
176
206
I
m/z

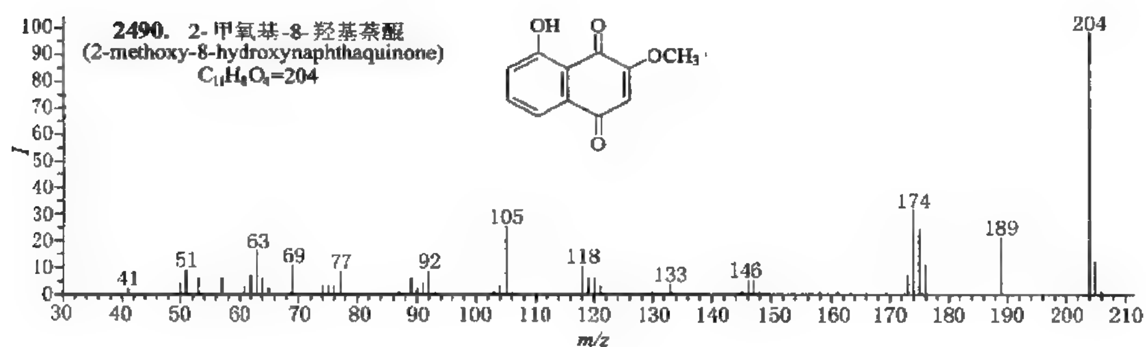

2485. 5-羟基萘醌
(5-hydroxynaphthaquinone)
C10H6O3=174
OH
O
174
118
92
63
146
44
53
74
104
130
m/z
I

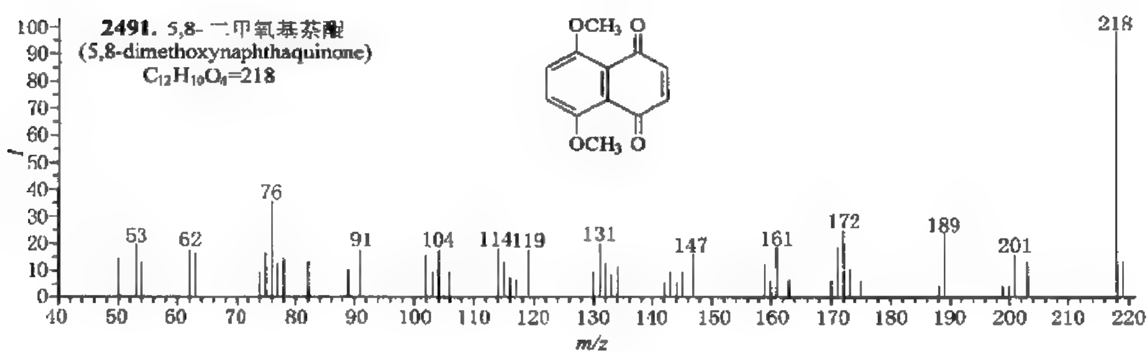

2486. 5,7-二羟基萘醌
(5,7-dihydroxynaphthaquinone)
C10H6O4=190
HO
OH
O
190
134
162
108
69
51
63
77
39
95
120
143
173
m/z
I

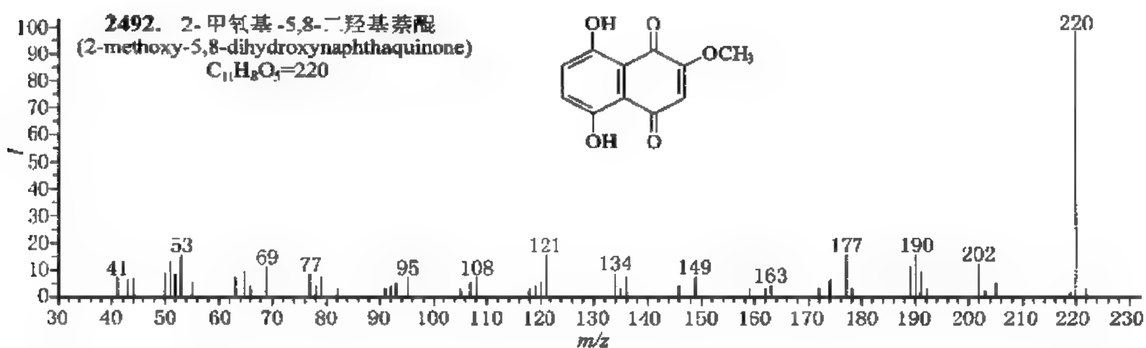

2487. 5,8-二羟基萘醌
(5,8-dihydroxynaphthaquinone)
C10H6O4=190
OH
O
190
108
134
53
78
43
62
95
118
161
m/z
I

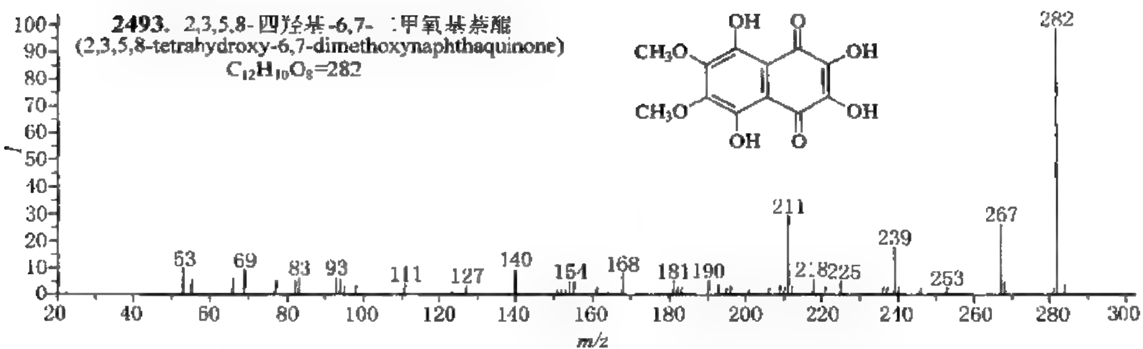

2488. 2-甲氧基萘醌
(2-methoxynaphthaquinone)
C11H8O3=188
OCH3
O
188
158
89
102
173
76
50
69
39
63
112117
130
m/z
I

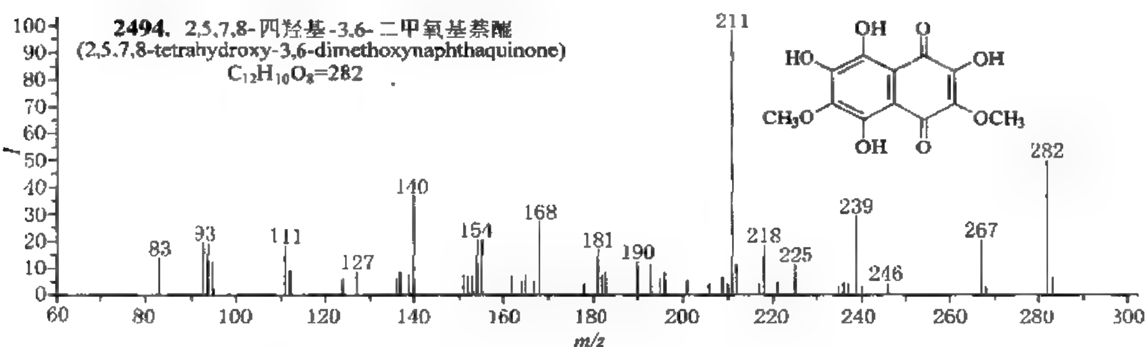

2489. 2-羟基-3-甲氧基萘醌
(2-hydroxy-3-methoxynaphthaquinone)
$C_{11}H_8O_4$=204
OH
$OCH_3$
204
105
133
146
51
76
66
89
158
175
m/z

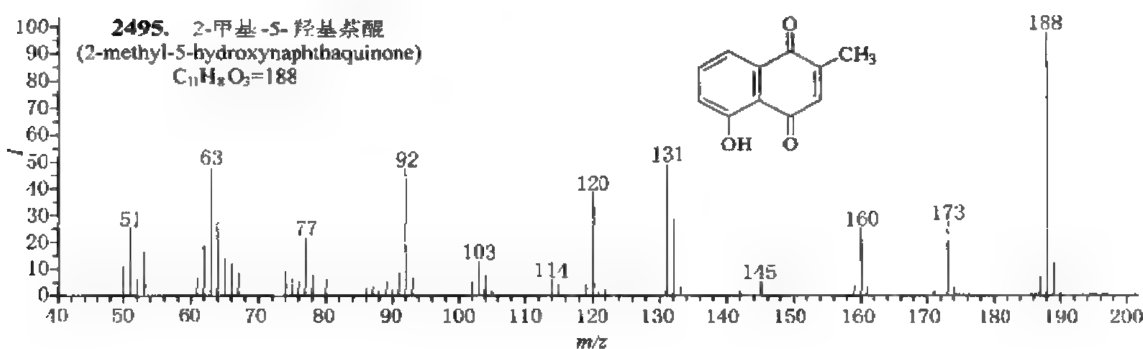

2490. 2-甲氧基-8-羟基萘醌
(2-methoxy-8-hydroxynaphthaquinone)
$C_{11}H_8O_4$=204
OH
$OCH_3$
204
174
189
105
63
69
77
92
118
133
146
51
41
m/z

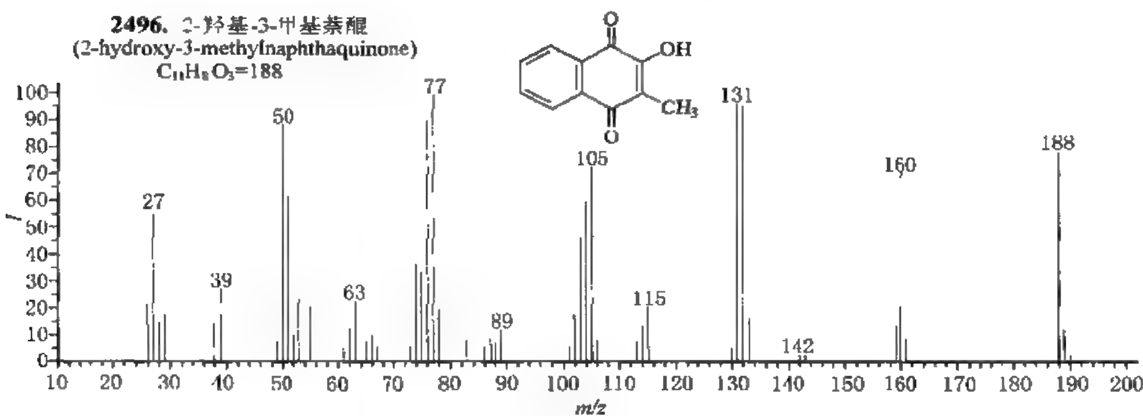

2491. 5,8-二甲氧基萘醌
(5,8-dimethoxynaphthaquinone)
$C_{12}H_{10}O_4$=218
$OCH_3$
$OCH_3$
218
76
172
189
53
62
91
104
114
119
131
147
161
201
m/z

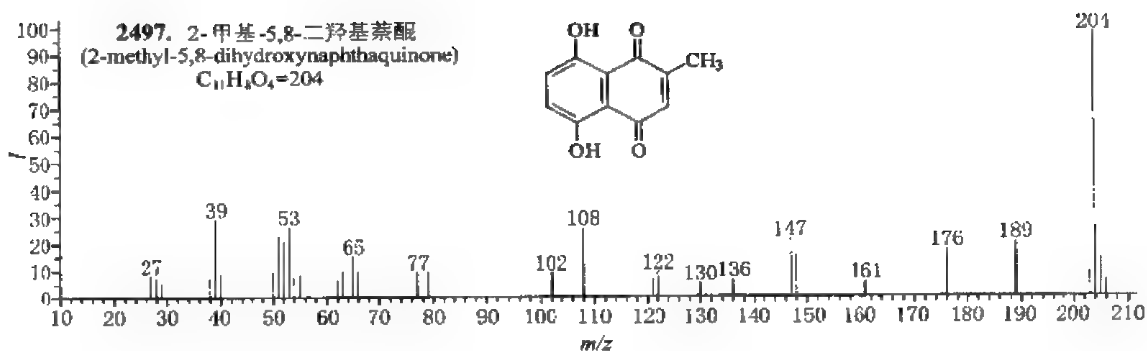

2492. 2-甲氧基-5,8-二羟基萘醌
(2-methoxy-5,8-dihydroxynaphthaquinone)
$C_{11}H_8O_5$=220
OH
OH
$OCH_3$
220
41
53
69
77
95
108
121
134
149
163
177
190
202
m/z

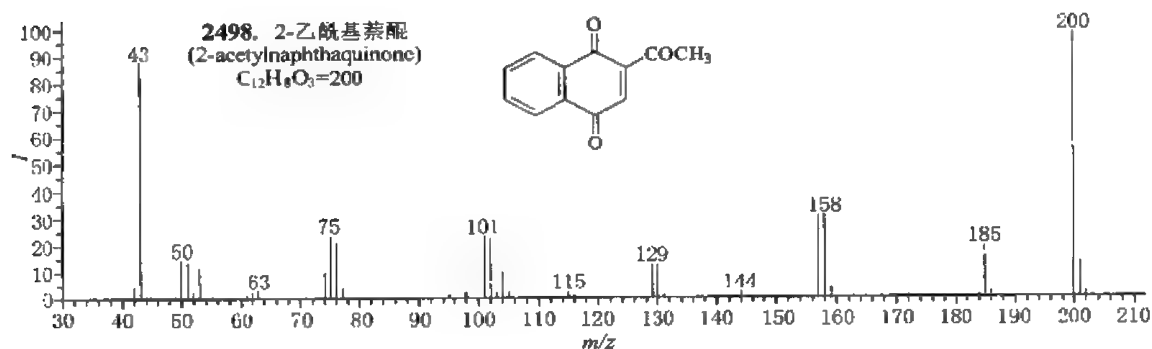

2493. 2,3,5,8-四羟基-6,7-二甲氧基萘醌
(2,3,5,8-tetrahydroxy-6,7-dimethoxynaphthaquinone)
$C_{12}H_{10}O_8$=282
OH
O
$CH_3O$
OH
$CH_3O$
OH
OH
O
282
211
267
239
53
69
83
93
111
127
140
154
168
181
190
218
225
253
m/z
I

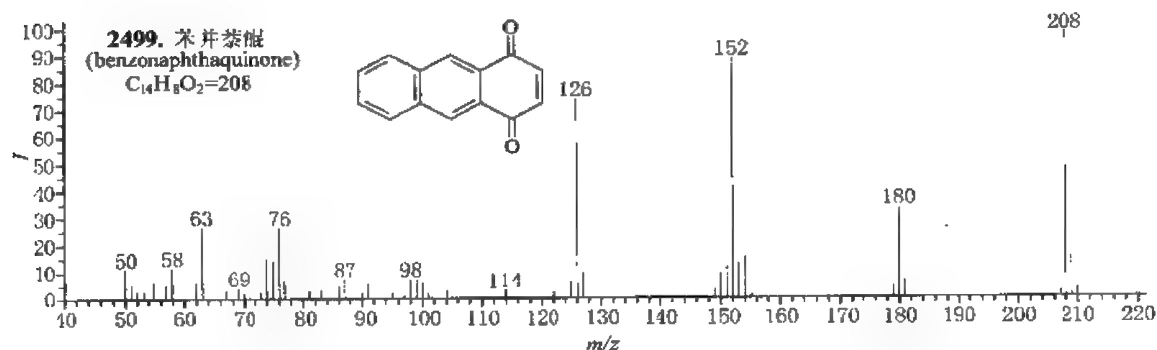

2494. 2,5,7,8-四羟基-3,6-二甲氧基萘醌
(2,5,7,8-tetrahydroxy-3,6-dimethoxynaphthaquinone)
$C_{12}H_{10}O_8$=282
OH
O
HO
OH
$CH_3O$
$OCH_3$
OH
O
211
282
140
168
154
111
93
83
127
181
190
218
225
239
246
267
m/z
I


2495. 2-甲基-5-羟基萘醌
(2-methyl-5-hydroxynaphthaquinone)
$C_{11}H_8O_3$=188
O
$CH_3$
OH
O
188
63
92
131
120
51
77
103
114
145
160
173
m/z
I


2496. 2-羟基-3-甲基萘醌
(2-hydroxy-3-methylnaphthaquinone)
$C_{11}H_8O_3$=188
O
OH
$CH_3$
O
77
50
131
105
188
160
27
39
63
89
115
142
m/z
I



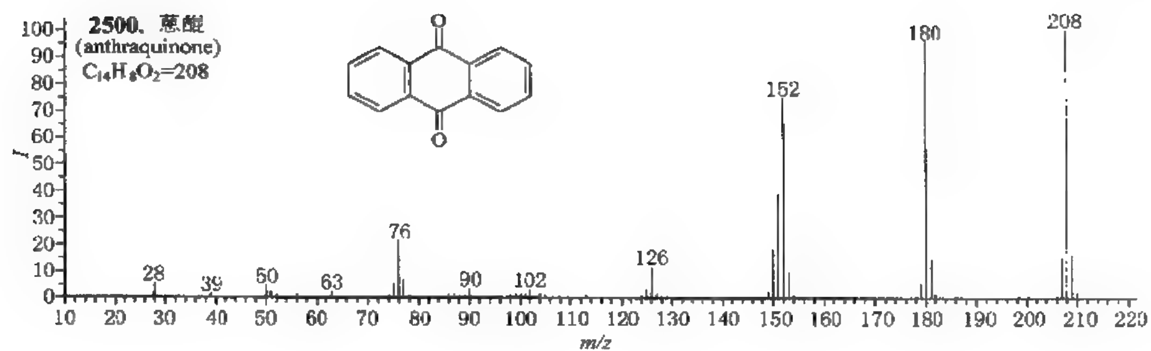

## 二、蒽醌类

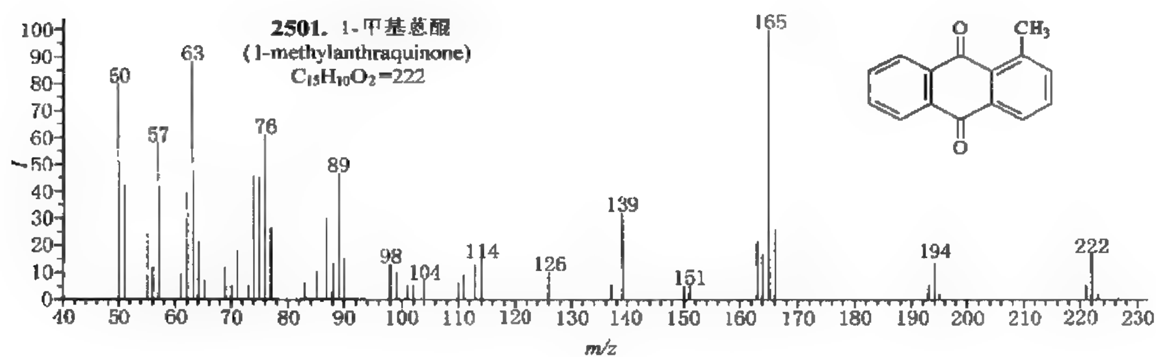
(1) 蒽醌（2500）本身的裂解途径是 M—CO—CO—$C_2H_2$，这些离子都有双电荷离子，即 $m/z$ 104、90、76 和 $m/z$ 63。

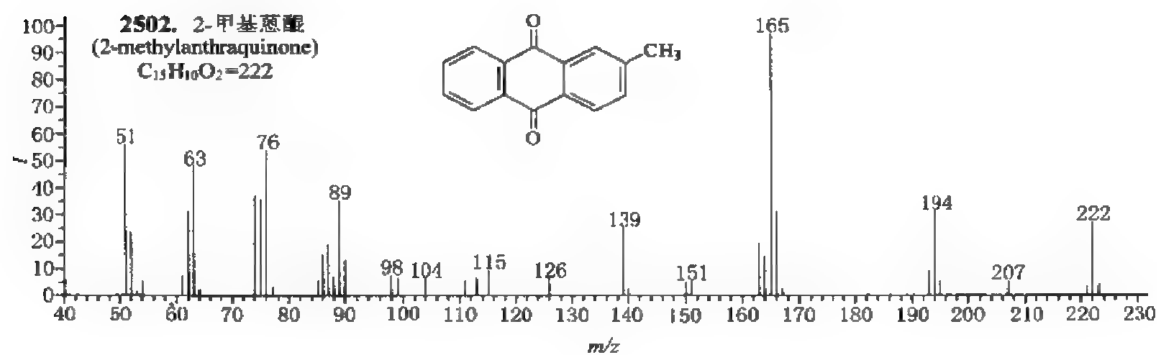
(2) 甲基蒽醌类（2501～2505）除上述裂解外，又多了一些失氢的离子，失氢是苄基裂解。

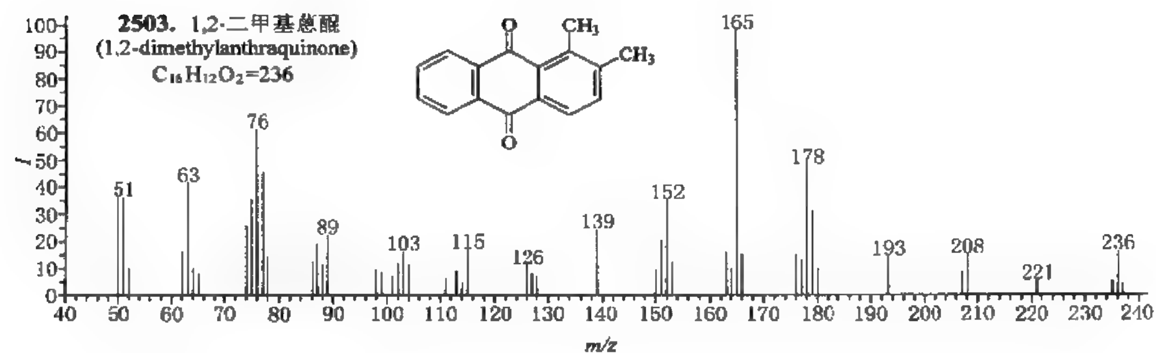
(3) 羟基取代的蒽醌类（2506～2512）也是连续失去一氧化碳。

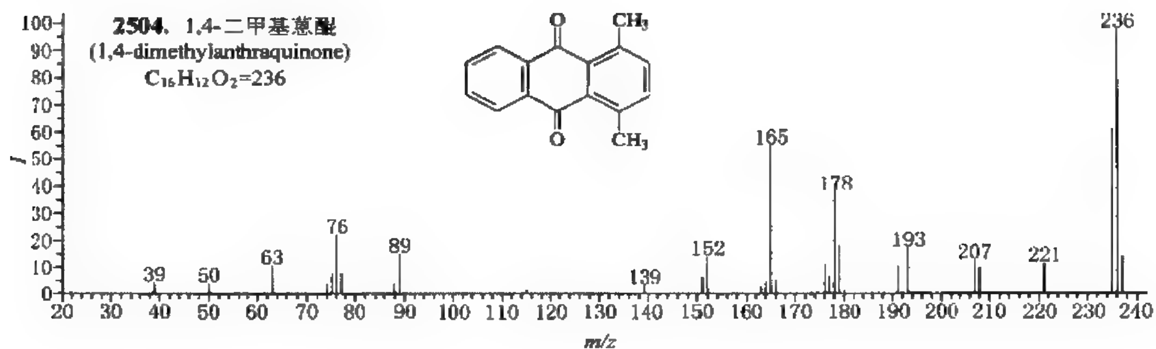
(4) 有1-甲氧基取代的化合物（2514，2516，2517，2520 和 2521）多能失水，然后再失一氧化碳，其他甲氧基取代者（2513，2519）能够失去甲醛。

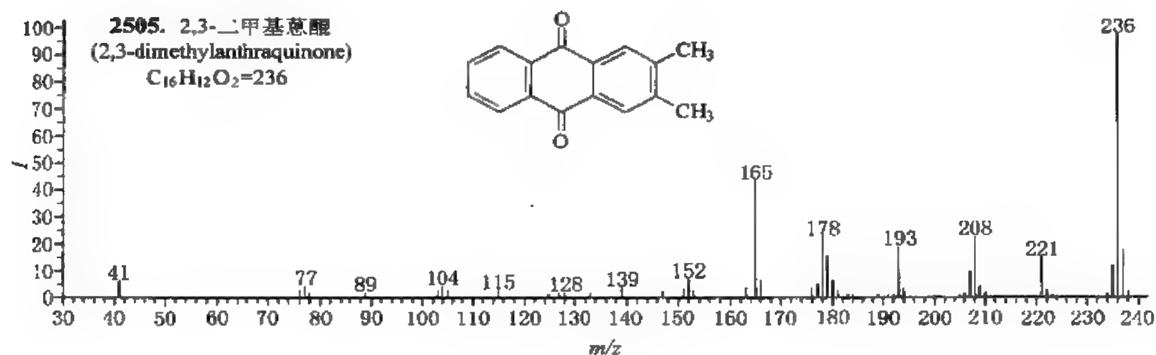

2500. 蒽醌
(anthraquinone)
$C_{14}H_8O_2$=208
28
39
50
63
76
90
102
126
152
180
208
m/z
I

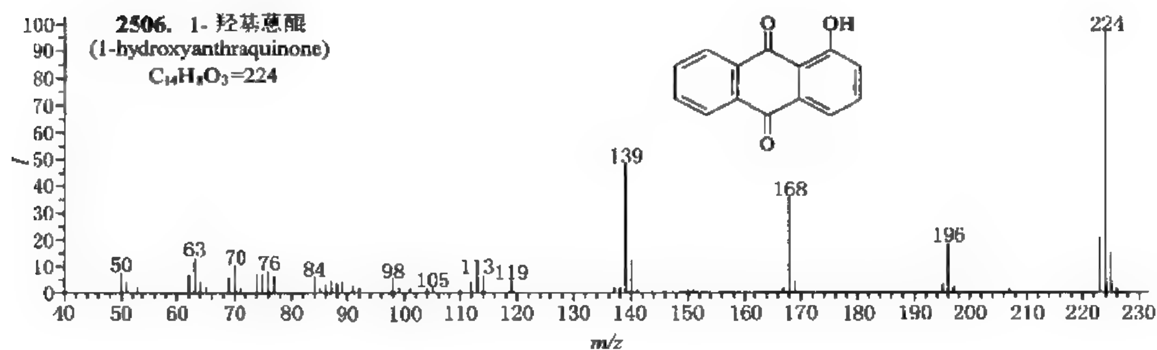

2501. 1-甲基蒽醌
(1-methylanthraquinone)
$C_{15}H_{10}O_2$=222
CH3
50
57
63
76
89
98
104
114
126
139
151
165
194
222
m/z
I

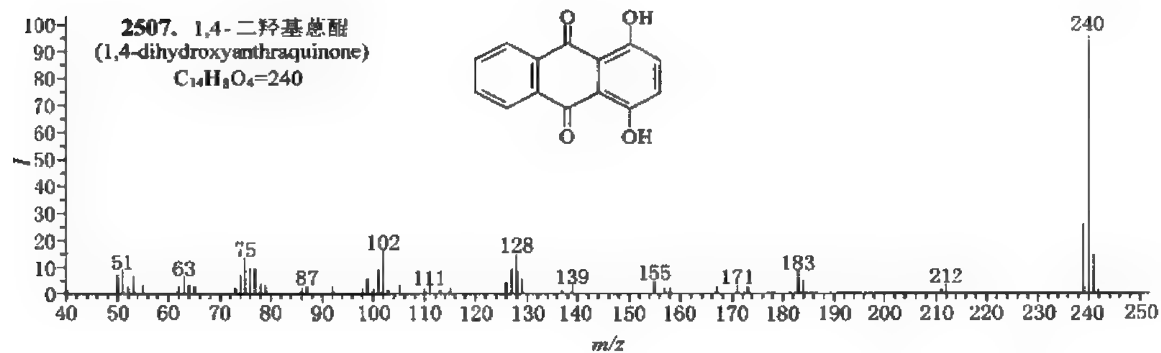

2502. 2-甲基蒽醌
(2-methylanthraquinone)
$C_{15}H_{10}O_2$=222
CH3
51
63
76
89
98
104
115
126
139
151
165
194
207
222
m/z
I

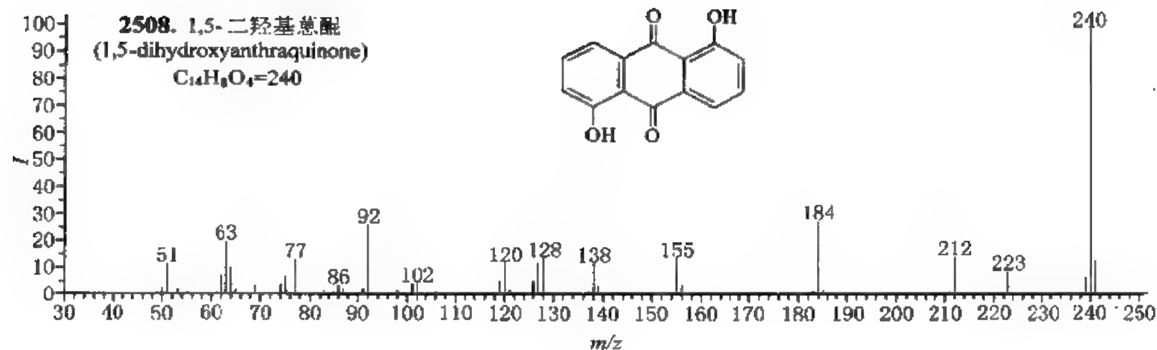

2503. 1,2-二甲基蒽醌
(1,2-dimethylanthraquinone)
$C_{16}H_{12}O_2$=236
CH3
CH3
51
63
76
89
103
115
126
139
152
165
178
193
208
221
236
m/z
I

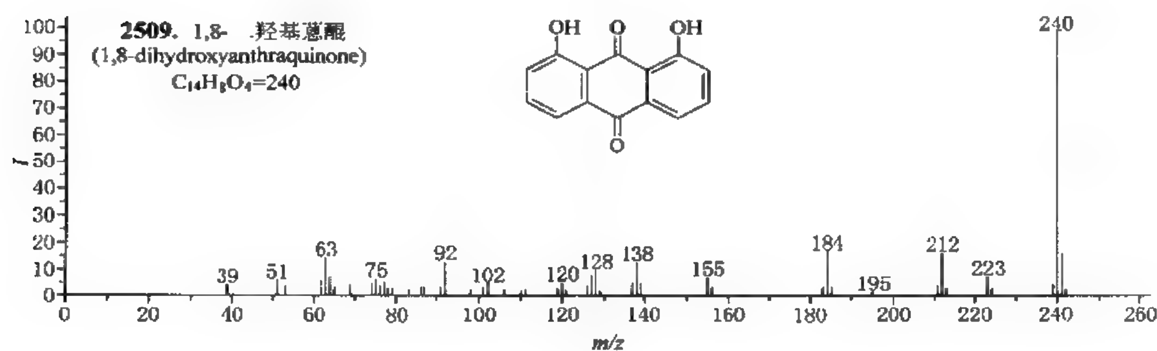

2504. 1,4-二甲基蒽醌
(1,4-dimethylanthraquinone)
$C_{16}H_{12}O_2$=236
O
CH₃
CH₃
I
m/z
236
165
178
76
89
63
39
50
139
152
193
207
221

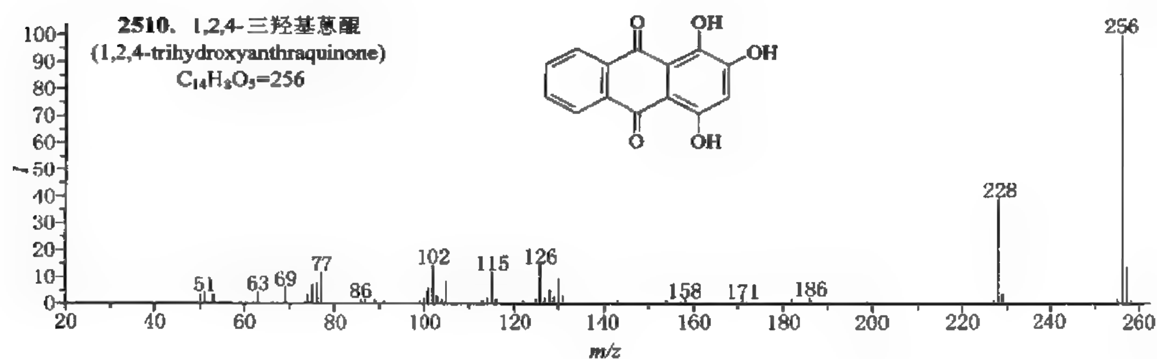

2505. 2,3-二甲基蒽醌
(2,3-dimethylanthraquinone)
$C_{16}H_{12}O_2$=236
O
CH₃
CH₃
I
m/z
236
165
178
193
208
221
41
77
89
104
115
128
139
152

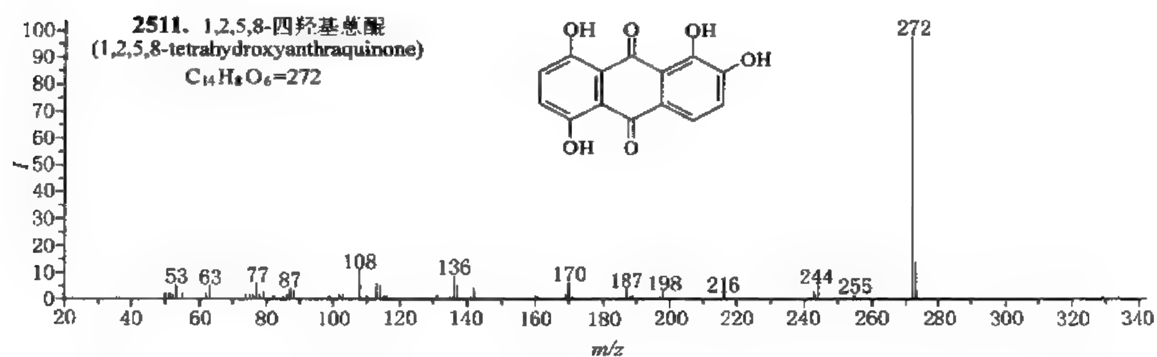

2506. 1-羟基蒽醌
(1-hydroxyanthraquinone)
$C_{14}H_8O_3$=224
O
OH
I
m/z
224
139
168
196
50
63
70
76
84
98
105
113
119

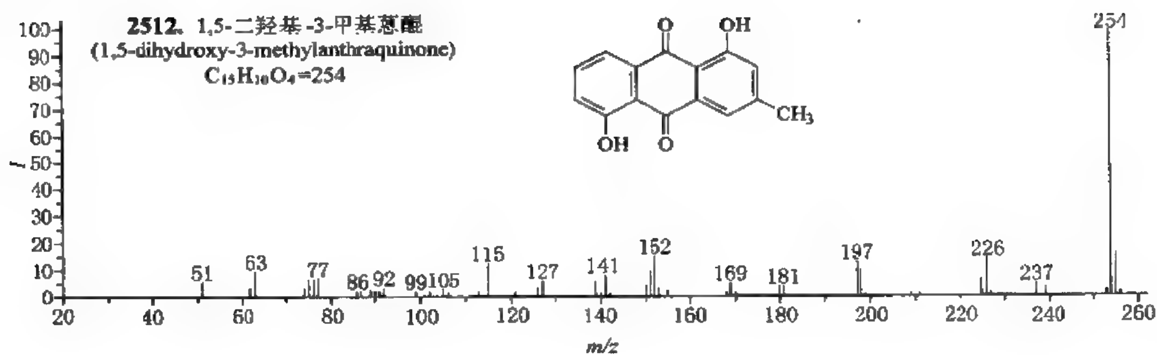

2507. 1,4-二羟基蒽醌
(1,4-dihydroxyanthraquinone)
$C_{14}H_8O_4$=240
O
OH
I
m/z
240
51
63
75
87
102
111
128
139
155
171
183
212

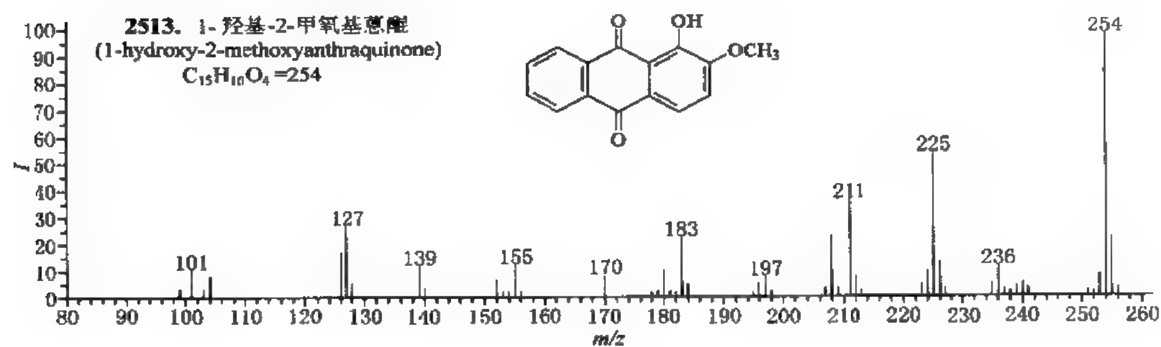

2508. 1,5-二羟基蒽醌
(1,5-dihydroxyanthraquinone)
C14H8O4=240
240
184
92
63
51
77
86
102
120
128
138
155
212
223
m/z

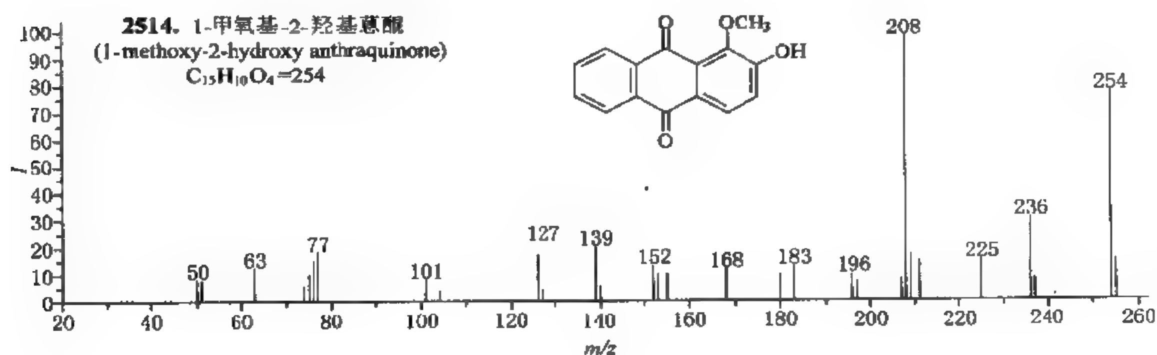

2509. 1,8- 羟基蒽醌
(1,8-dihydroxyanthraquinone)
C14H8O4=240
240
63
92
75
39
51
102
120
128
138
155
184
195
212
223
m/z

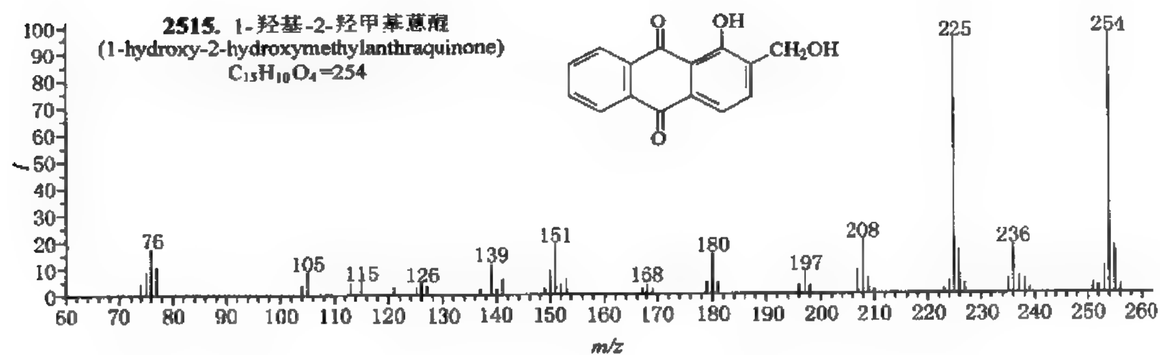

2510. 1,2,4-三羟基蒽醌
(1,2,4-trihydroxyanthraquinone)
C14H8O5=256
256
228
77
102
115
126
51
63
69
86
158
171
186
m/z

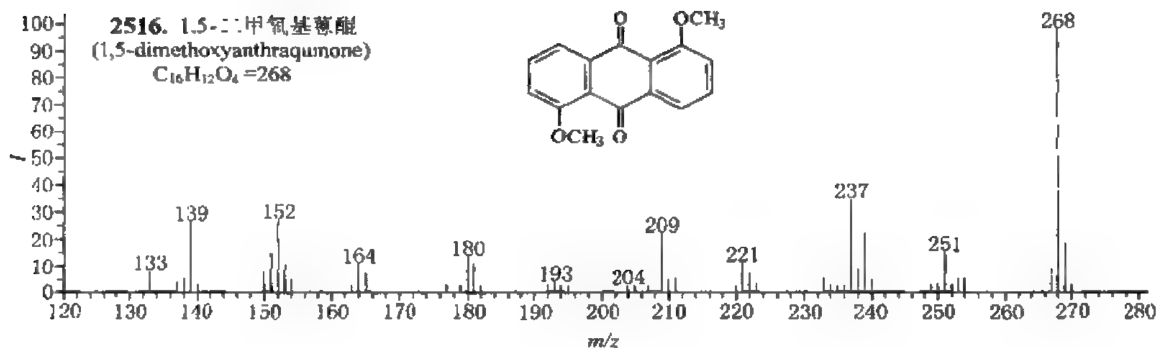

2511. 1,2,5,8-四羟基蒽醌
(1,2,5,8-tetrahydroxyanthraquinone)
C14H8O6=272
272
108
136
53
63
77
87
170
187
198
216
244
255
m/z

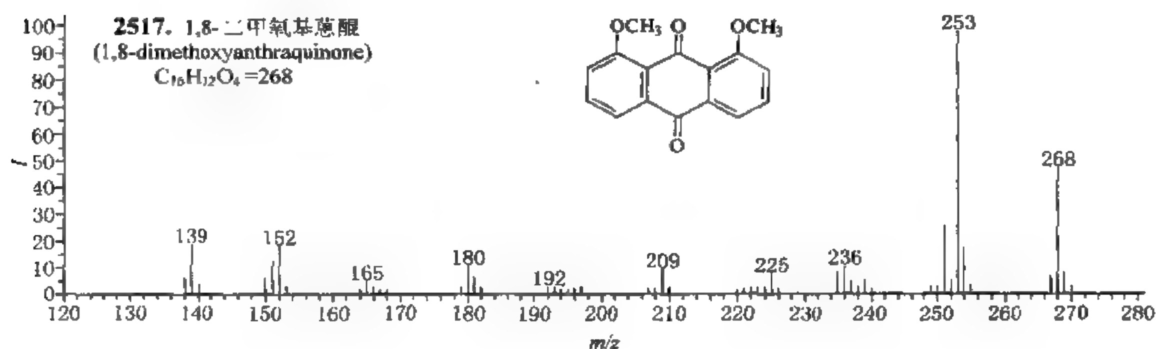

2512. 1,5-二羟基-3-甲基蒽醌
(1,5-dihydroxy-3-methylanthraquinone)
$C_{15}H_{10}O_4$=254
OH
CH3
m/z

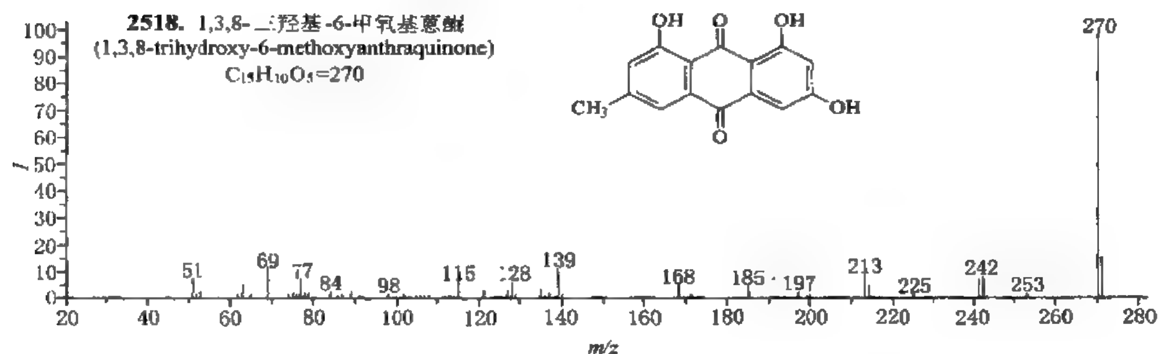

2513. 1-羟基-2-甲氧基蒽醌
(1-hydroxy-2-methoxyanthraquinone)
$C_{15}H_{10}O_4$=254
OH
OCH3
m/z

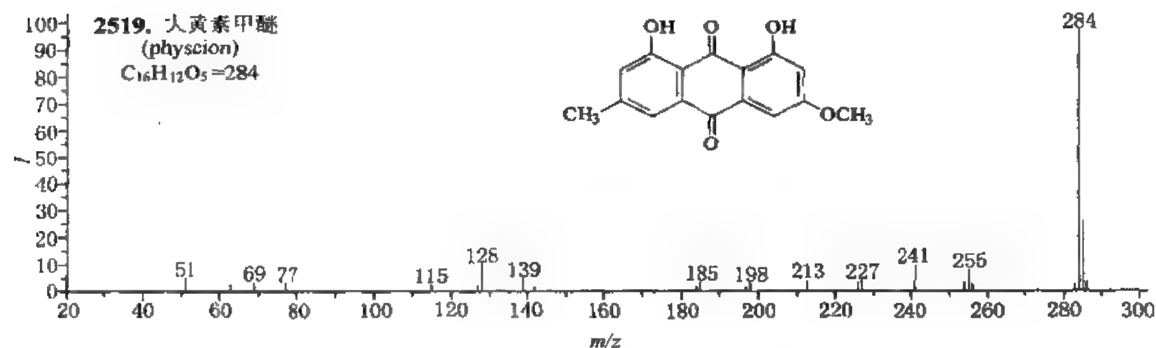

2514. 1-甲氧基-2-羟基蒽醌
(1-methoxy-2-hydroxy anthraquinone)
$C_{15}H_{10}O_4$=254
OCH3
OH
m/z

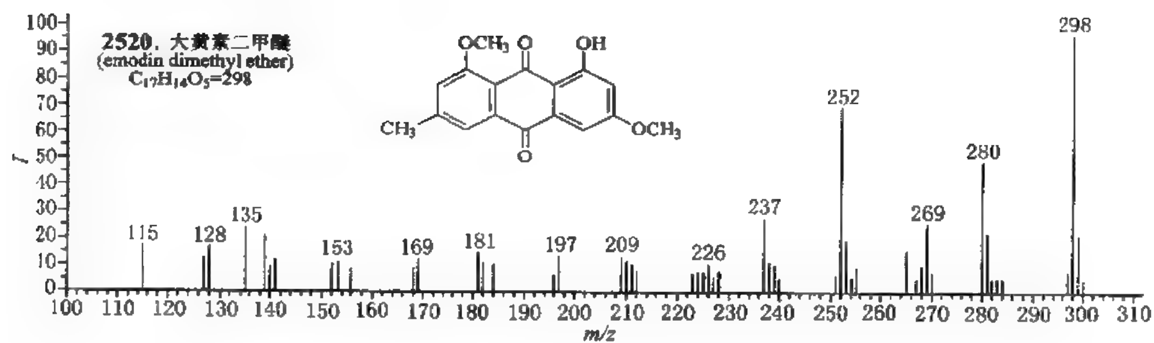

2515. 1-羟基-2-羟甲基蒽醌
(1-hydroxy-2-hydroxymethylanthraquinone)
$C_{15}H_{10}O_4$=254
OH
CH2OH
m/z


2516. 1,5-二甲氧基蒽醌
(1,5-dimethoxyanthraquinone)
$C_{16}H_{12}O_4$ =268
m/z

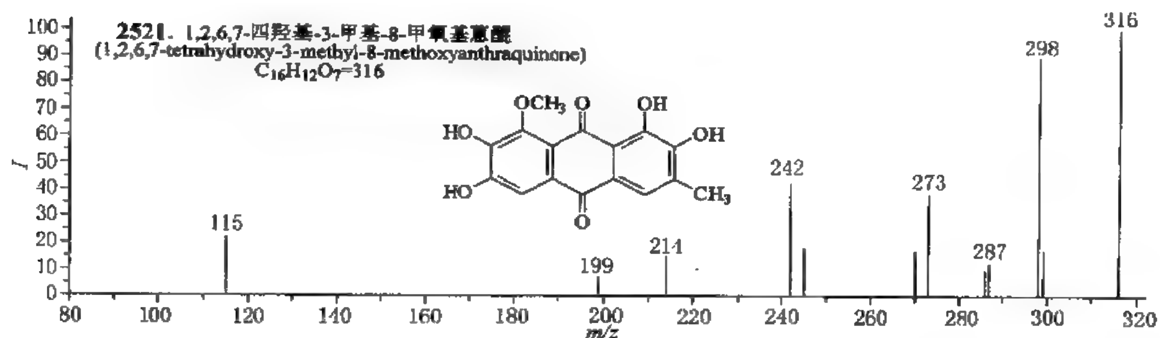

2517. 1,8-二甲氧基蒽醌
(1,8-dimethoxyanthraquinone)
$C_{16}H_{12}O_4$ =268
m/z


2518. 1,3,8-三羟基-6-甲氧基蒽醌
(1,3,8-trihydroxy-6-methoxyanthraquinone)
$C_{15}H_{10}O_5$=270
m/z

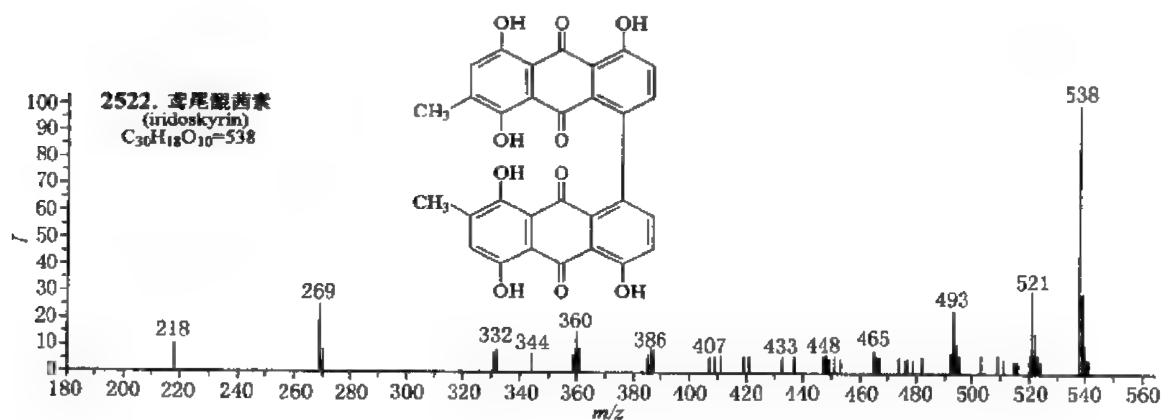

2519. 大黄素甲醚
(physcion)
$C_{16}H_{12}O_5$ =284
m/z



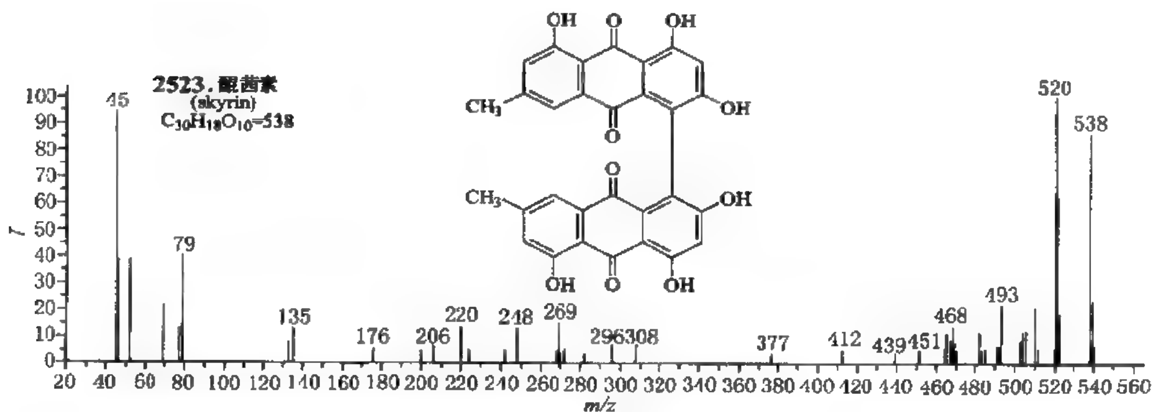
2520. 大黄素二甲醚
(emodin dimethyl ether)
$C_{17}H_{14}O_5$=298
OCH₃ O OH
CH₃
OCH₃
O
298
252
280
237
269
135
115
128
153
169
181
197
209
226
I
m/z

2521. 1,2,6,7-四羟基-3-甲基-8-甲氧基蒽醌
(1,2,6,7-tetrahydroxy-3-methyl-8-methoxyanthraquinone)
$C_{16}H_{12}O_7$=316
OCH₃ O OH
HO OH
HO CH₃
O
316
298
242
273
115
214
199
287
I
m/z

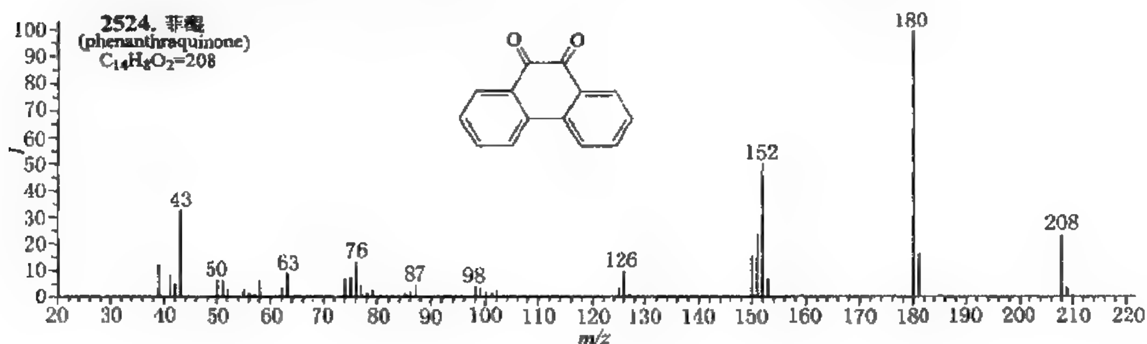
2522. 鸢尾醌茜素
(iridoskyrin)
$C_{30}H_{18}O_{10}$=538
OH O OH
CH₃
OH O
OH O
CH₃
OH O OH
538
269
493
521
218
332
344
360
386
407
433
448
465
I
m/z

2523. 醌茜素
(skyrin)
$C_{30}H_{18}O_{10}$=538
OH O OH
CH₃ OH
O
O
CH₃ OH
OH O OH
45
520
538
79
135
176
206
220
248
269
296
308
377
412
439
451
468
493
I
m/z

## 三、菲醌类

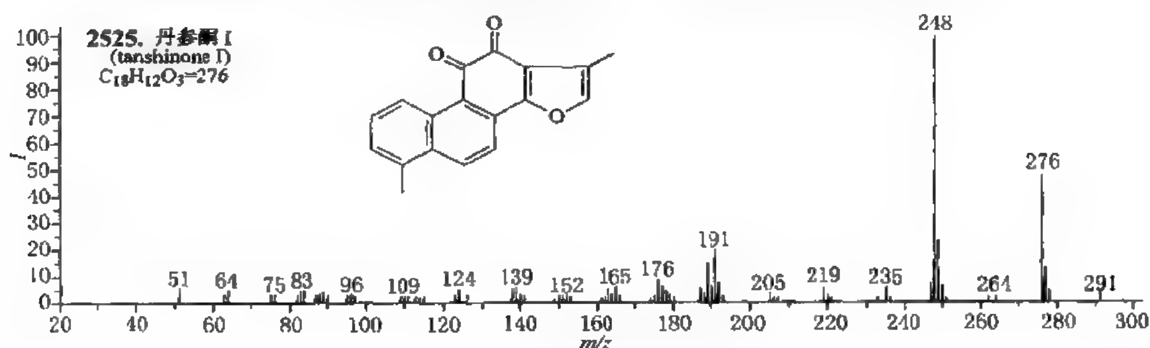
菲醌（2524）与蒽醌有相似的裂解，但分子离子（$m/z$ 208）要弱得多

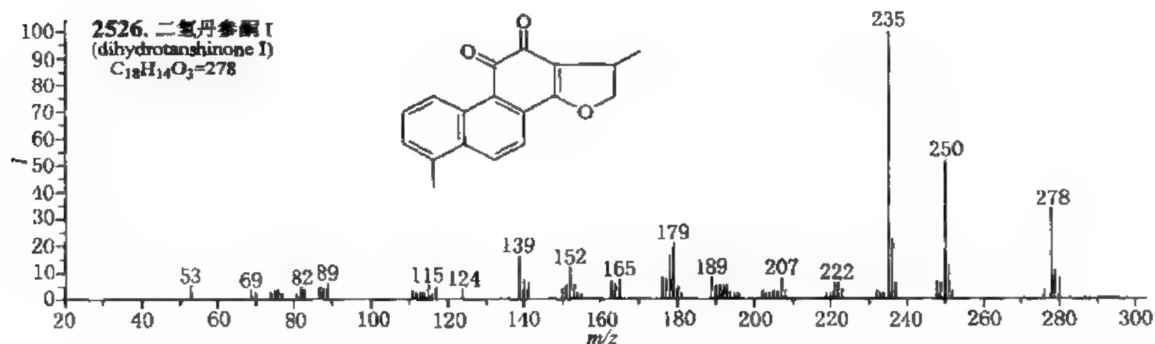



## 四、丹参醌类

（1）丹参酮Ⅰ（2525）的主要裂解是失去一氧化碳。

（2）二氢丹参酮Ⅰ（2526）的主要裂解是失去一氧化碳后还能再失甲基。



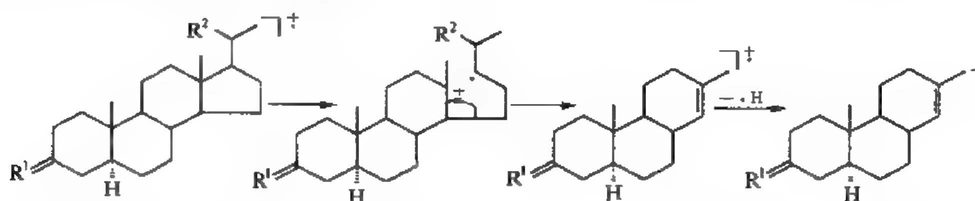



# 第二十章　甾族化合物[4]

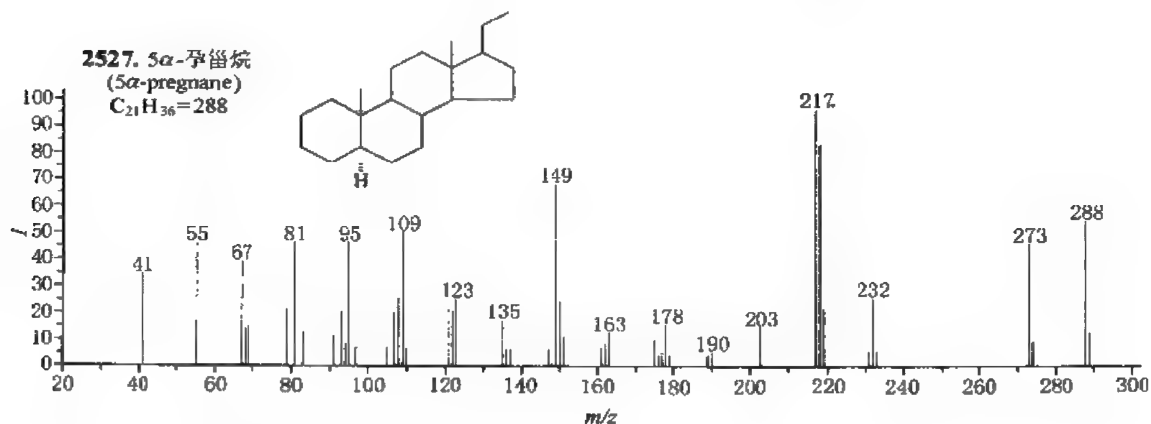
## 第一节　孕 甾 烷 类

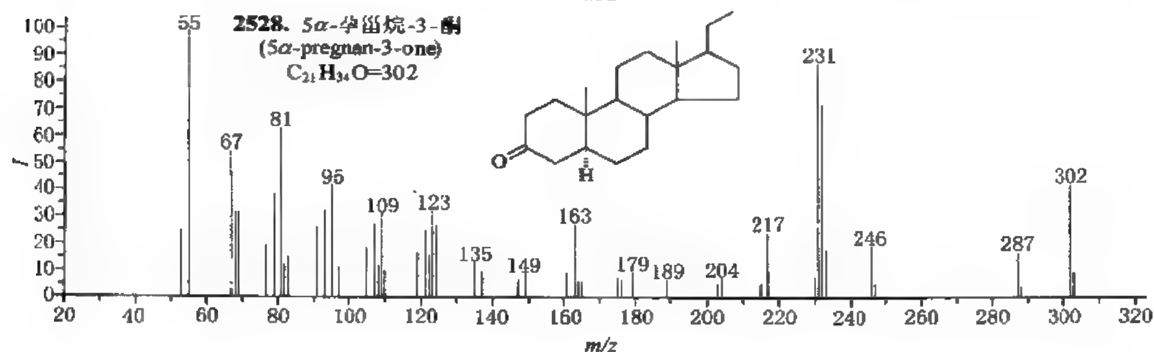
### 一、$C_{17}$为乙基和羟乙基的孕甾烷类

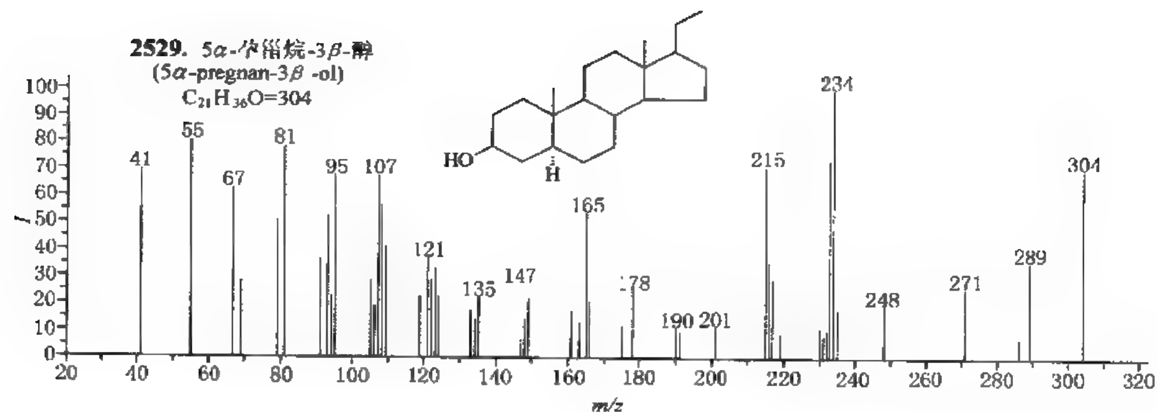
这类化合物（2527～2531）有两个特征离子 a 和 b，其来源为五元环的裂解，失去的是侧链（简作 SC）和五元环的 3 个碳原子：

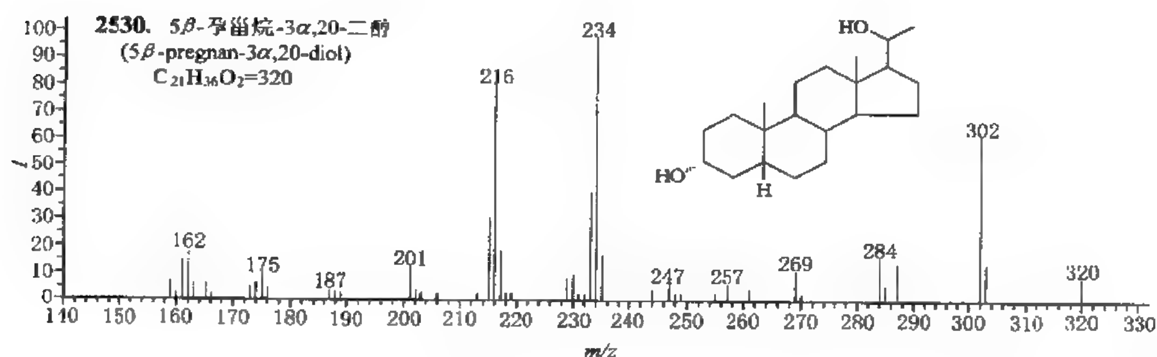


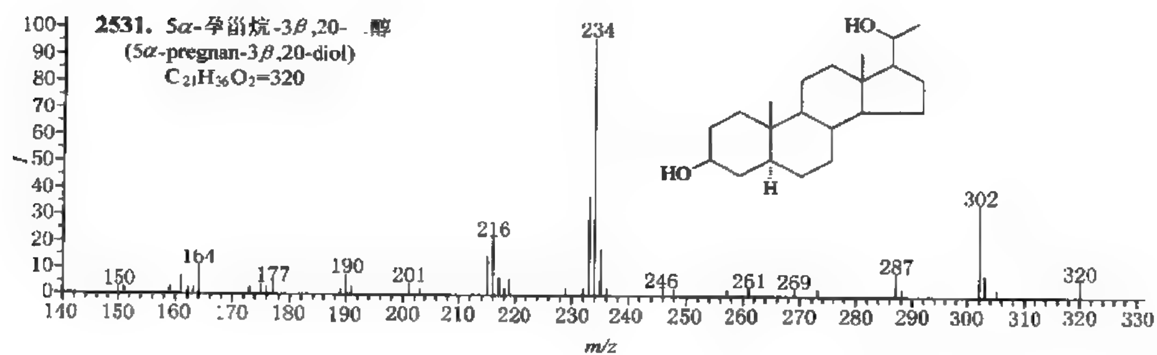

| | | a | b |
|---|---|---|---|
| 2527. | $M^{+\cdot}$, $m/z$288 ($R^1=H_2$, $R^2=H$) | a, $m/z$218 | b, $m/z$217 |
| 2528. | $M^{+\cdot}$, $m/z$302 ($R^1=O$, $R^2=H$) | $m/z$232 | $m/z$231 |
| 2529. | $M^{+\cdot}$, $m/z$304 ($R^1=\alpha$-H, $\beta$-OH, $R^2=H$) | $m/z$234 | $m/z$233 |
| 2530. | $M^{+\cdot}$, $m/z$320 ($R^1=\beta$-H, $\alpha$-OH, $R^2=OH$) | $m/z$234 | $m/z$233 |
| 2531. | $M^{+\cdot}$, $m/z$320 ($R^1=\alpha$-H, $\beta$-OH, $R^2=OH$) | $m/z$234 | $m/z$233 |



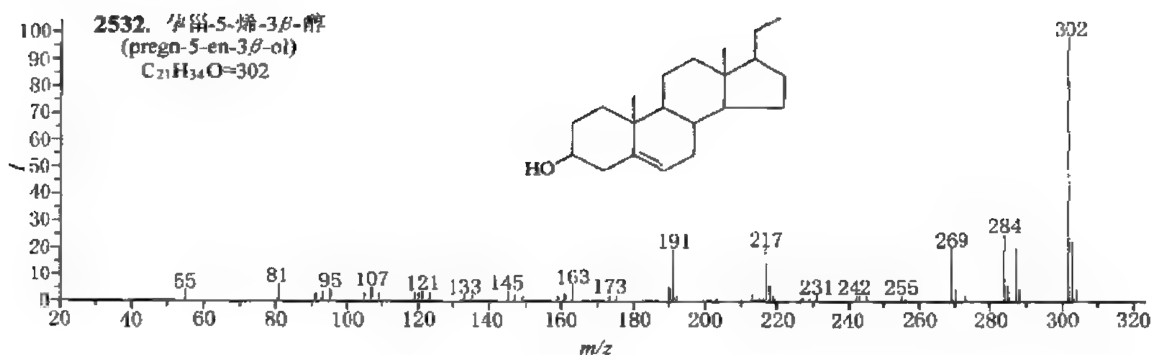


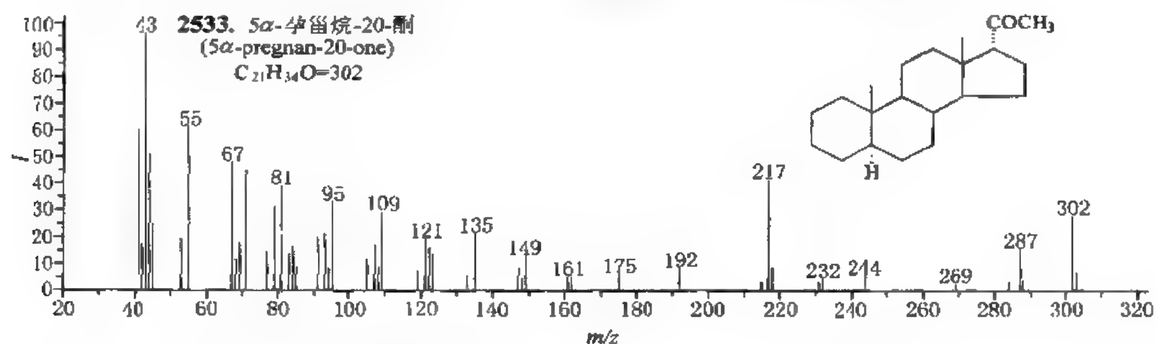

## 二、$C_5$ 有双键的孕甾烯类

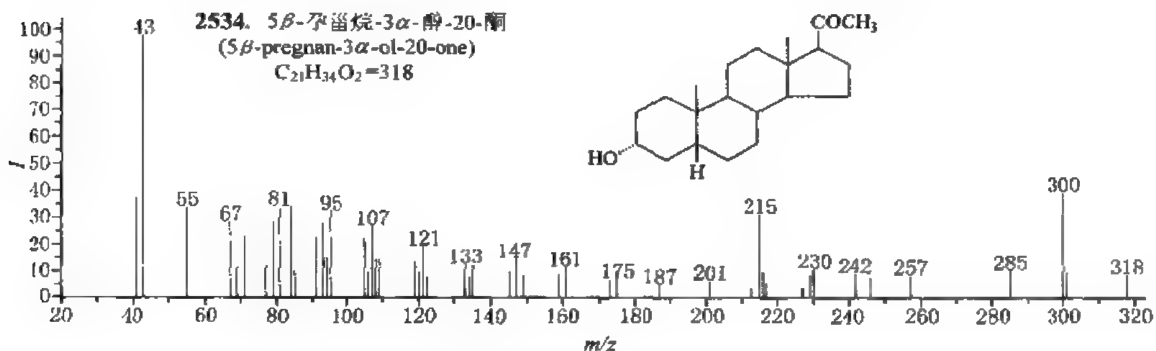
这类化合物（2532）没有什么特征裂解，离子 **a** 和 **b** 均不明显，但出现了 **a**$-CH_3$ 离子 *m/z* 217。




## 三、$C_{17}$乙酰基取代物

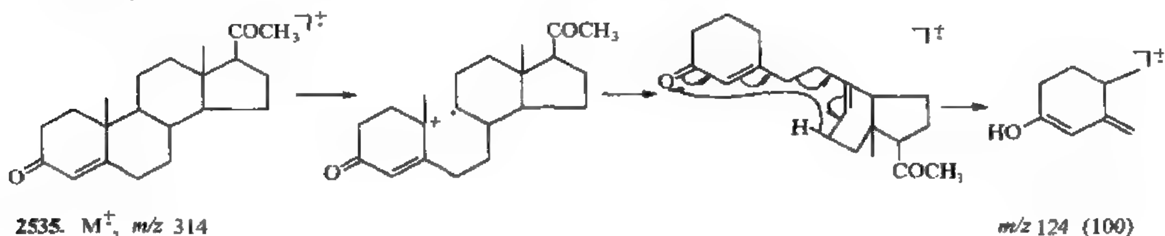
这类化合物（2533～2534）的离子 $m/z$ 43 是基峰，其他无特征性裂解。

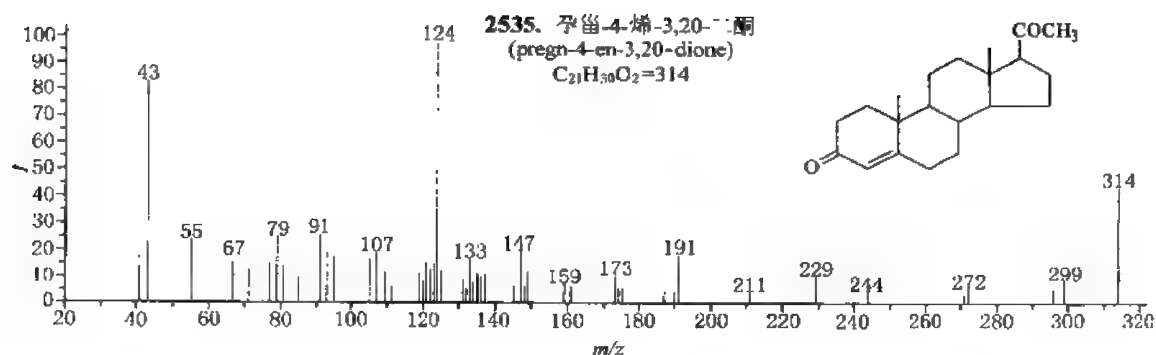



## 四、4-烯-3-酮孕甾烷类

这类化合物（2535）有特征离子 $m/z$ 124，其产生方式如下：



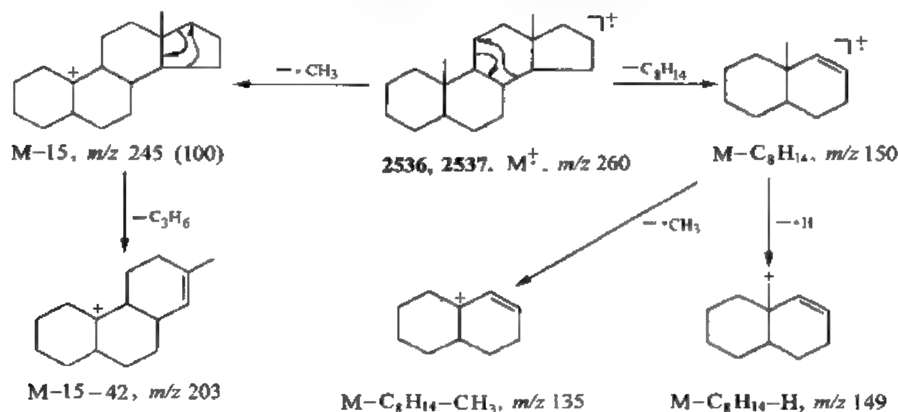


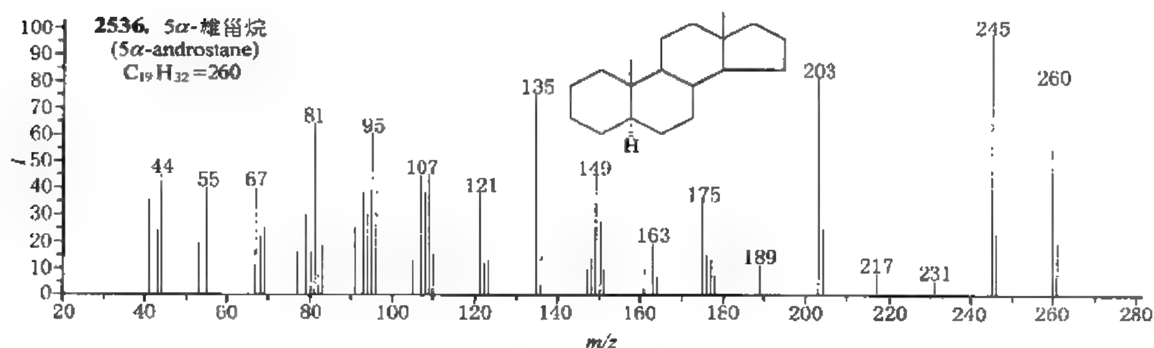

## 第二节 雄甾烷类

雄甾烷类没有什么特征裂解方式，因为它们几乎缺乏定向和非定向裂解中心，有的只是五元D环的张力较大，因此一些离子多由于这个环的裂解而产生的，但由于$C_{17}$缺乏乙基，所以张力不及孕甾烷类的大。

### 一、雄甾烷类

5α-和5β-雄甾烷（2536，2537）的主要裂解是$M-CH_3$，$M-CH_3-C_3H_6$，$M-C_8H_{14}$，$M-C_8H_{14}-H$和$M-C_8H_{14}-CH_3$，这些离子的产生过程可能如下：



**2537.** 5β-雄甾烷 (5β-androstane) $C_{19}H_{32}$=260

## 二、雄甾烷-17-酮类

这类化合物（2538，2539，2541～2546）有 M－$CH_3$，M－$H_2O$，M－44，M－15－44 和 M－56－15 等重要离子，失水是羰基先重排成烯醇，有了羟基再与别的氢原子一起失掉。M－44可能是失去乙醛，M－56 是失去环丙酮，可能的裂解如下：

M－$H_2O$，*m/z* 256

M－56，*m/z* 218

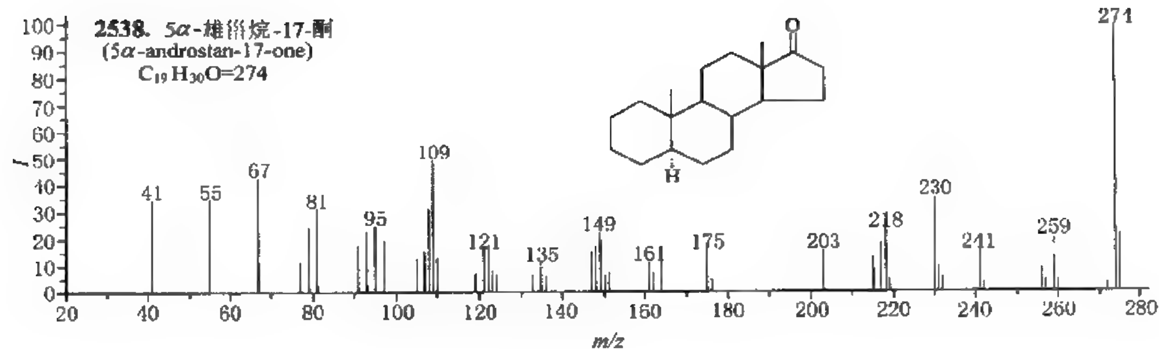
M－15，*m/z* 259

**2538，2539.** $M^{+\cdot}$，*m/z* 274 (100)

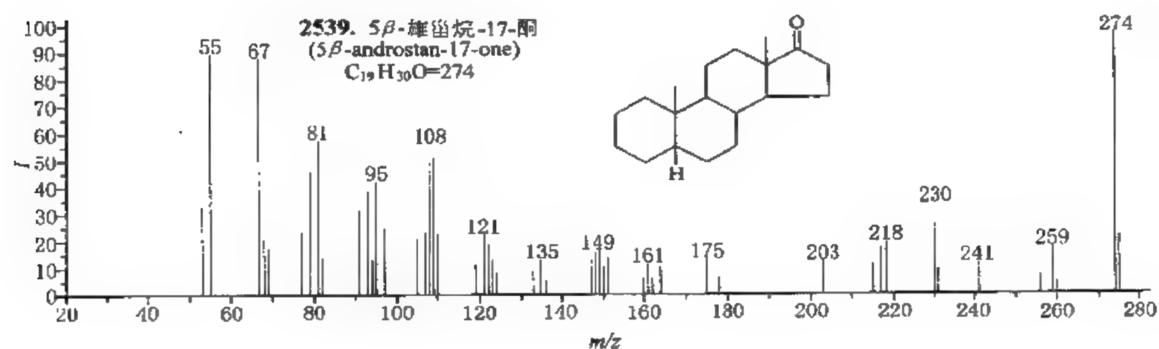
M－56－15，*m/z* 203

M－15－44，*m/z* 215

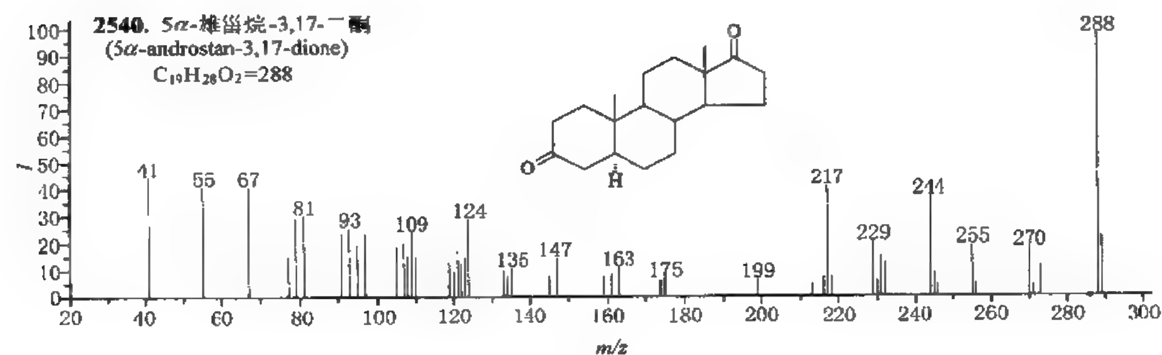
M－44，*m/z* 230



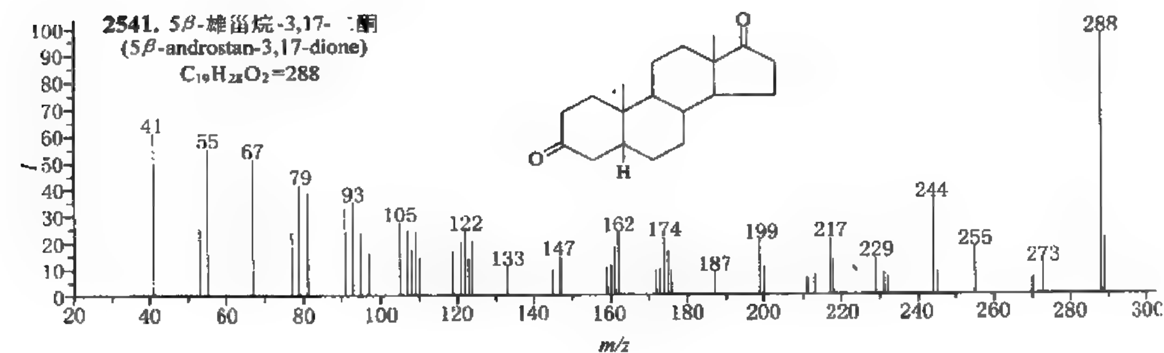
2538. 5α-雄甾烷-17-酮
(5α-androstan-17-one)
C19H30O=274
274
109
67
41
55
81
95
121
135
149
161
175
203
218
230
241
259
m/z

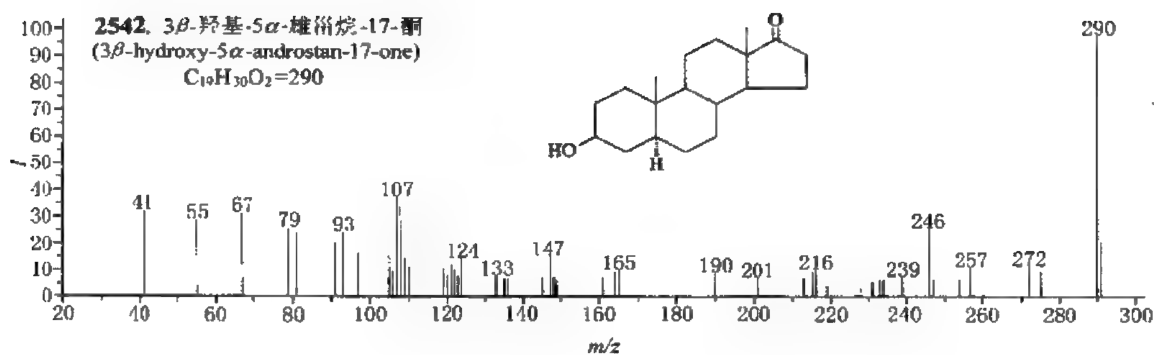
2539. 5β-雄甾烷-17-酮
(5β-androstan-17-one)
C19H30O=274
274
55
67
81
108
95
121
135
149
161
175
203
218
230
241
259
m/z

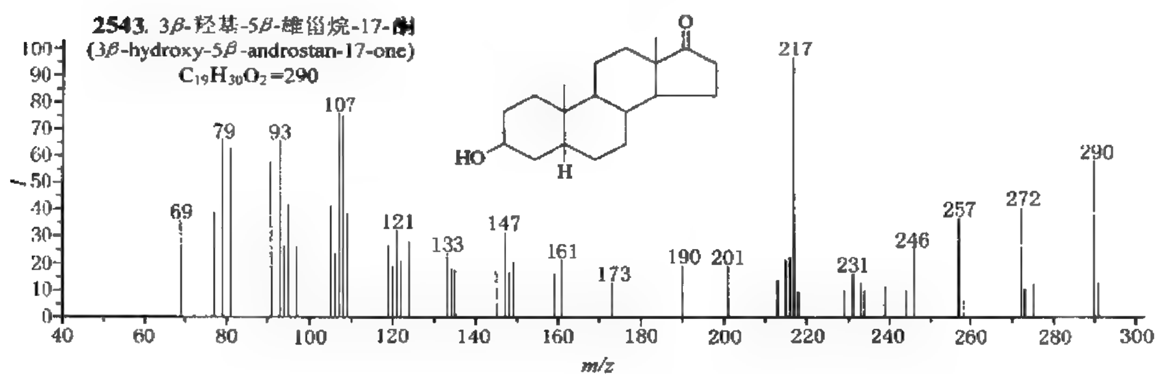



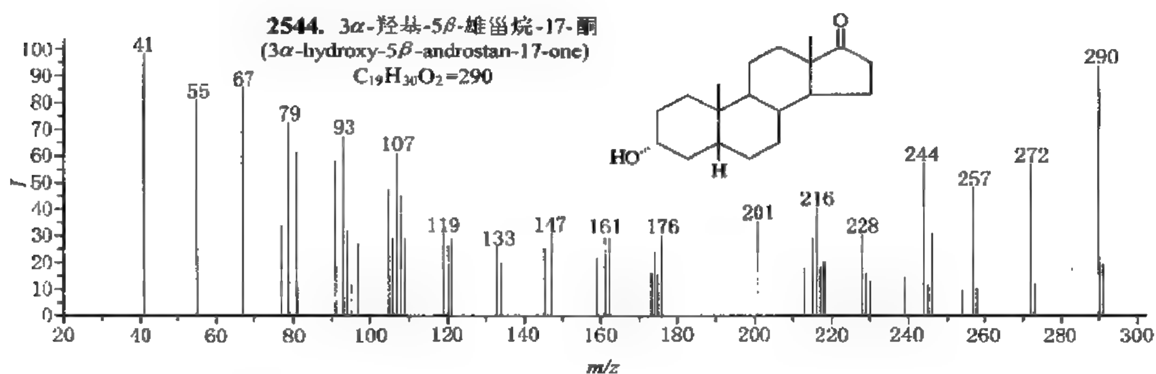
2540. 5α-雄甾烷-3,17-二酮
(5α-androstan-3,17-dione)
C19H28O2=288
288
41
55
67
81
93
109
124
135
147
163
175
199
217
229
244
255
270
m/z

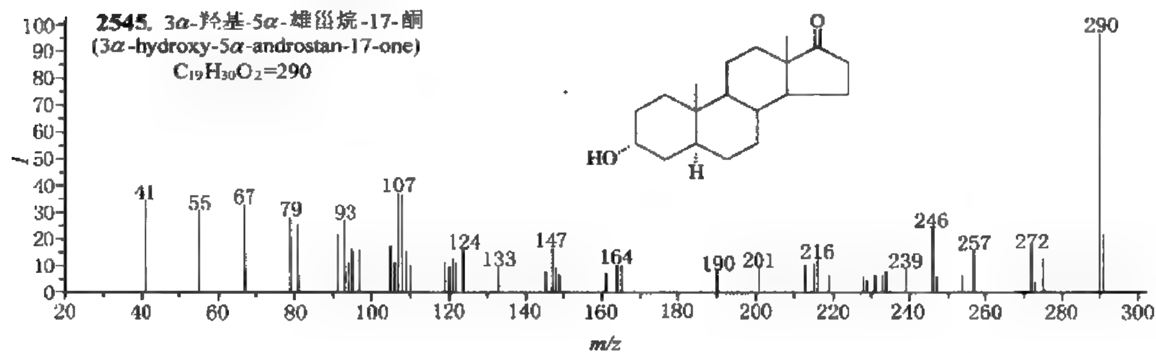



2541. 5β-雄甾烷-3,17-二酮
(5β-androstan-3,17-dione)
C19H28O2=288
288
41
55
67
79
93
105
122
133
147
162
174
187
199
217
229
244
255
273
m/z


**2542.** 3β-羟基-5α-雄甾烷-17-酮
(3β-hydroxy-5α-androstan-17-one)
$C_{19}H_{30}O_2$=290
HO
H
O
I
m/z

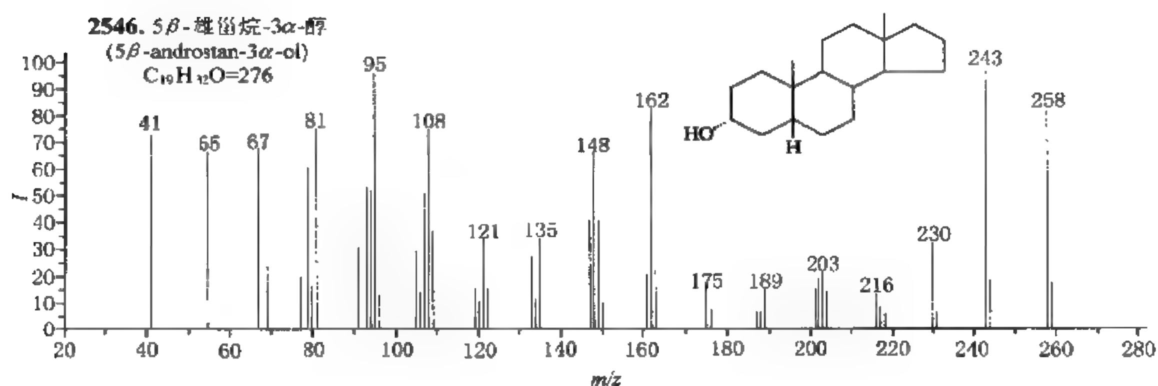

**2543.** 3β-羟基-5β-雄甾烷-17-酮
(3β-hydroxy-5β-androstan-17-one)
$C_{19}H_{30}O_2$=290
HO
H
O
I
m/z

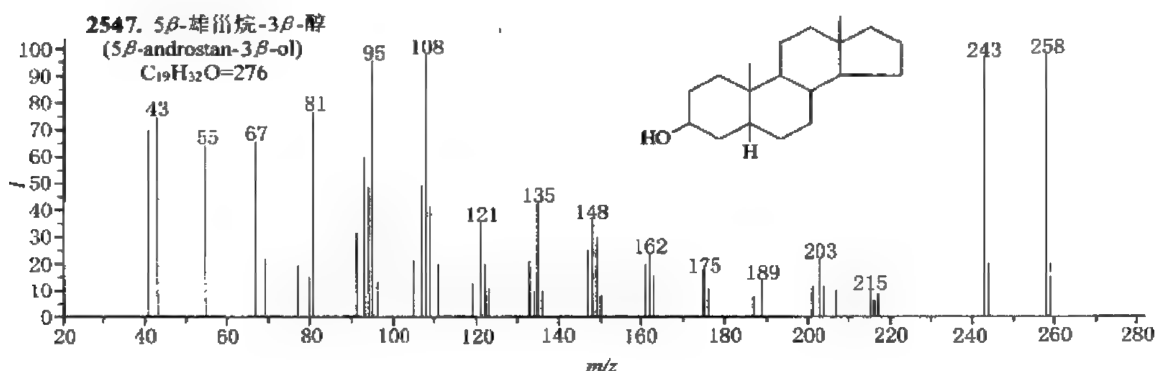

**2544.** 3α-羟基-5β-雄甾烷-17-酮
(3α-hydroxy-5β-androstan-17-one)
$C_{19}H_{30}O_2$=290
HO
H
O
I
m/z

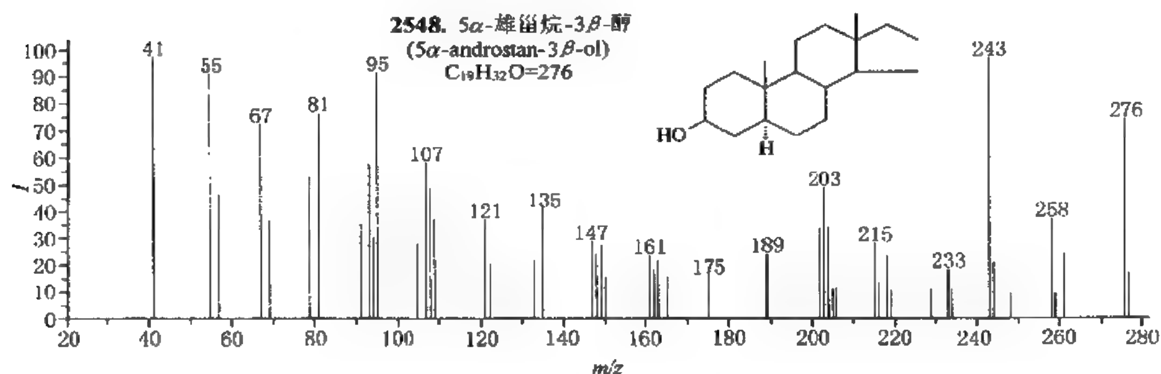

**2545.** 3α-羟基-5α-雄甾烷-17-酮
(3α-hydroxy-5α-androstan-17-one)
$C_{19}H_{30}O_2$=290
HO
H
O
I
m/z

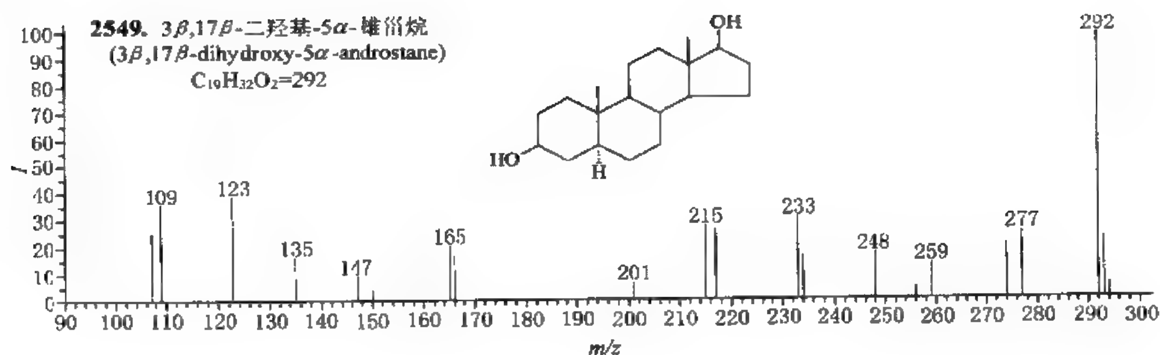
## 三、$C_3$ 羟基雄甾烷类

这类化合物（2542～2549）除了能由D环失去 $C_3H_6$ 外，还有几个重要离子，即 $M-CH_3$，$M-H_2O$，$M-CH_3-H_2O$，$M-C_7H_{14}O$，$M-C_8H_{16}O$ 和 $M-C_{11}H_{20}O$，后三个离子可能都是来自 $M-H_2O$ 离子的再裂解，其结构可能如下：



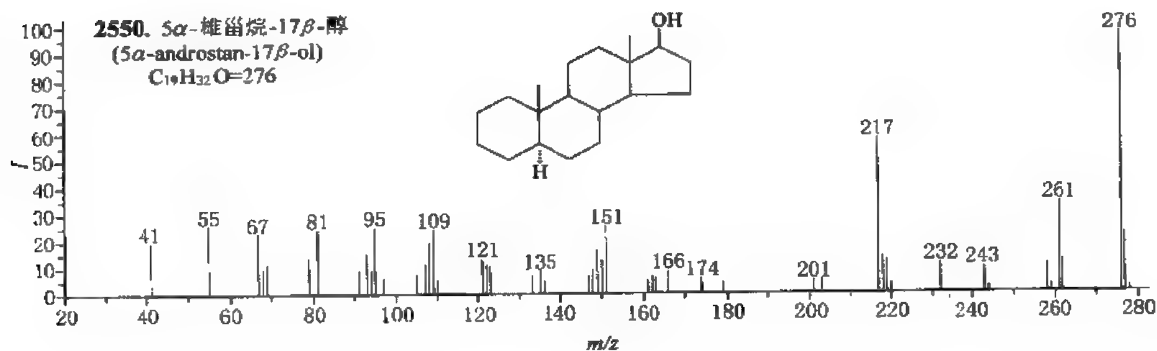



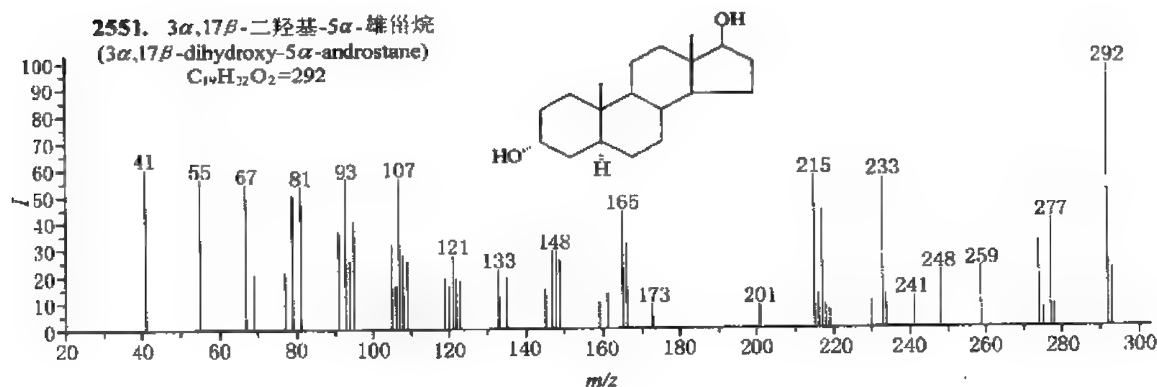



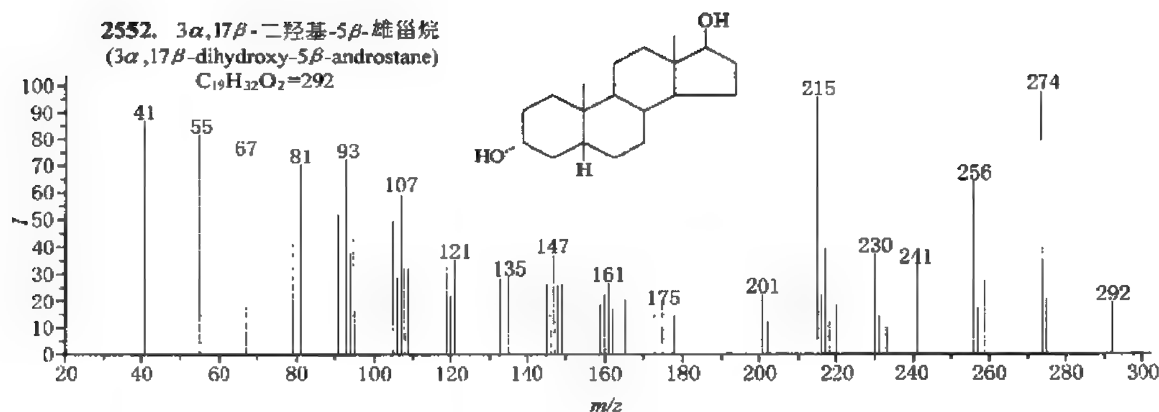


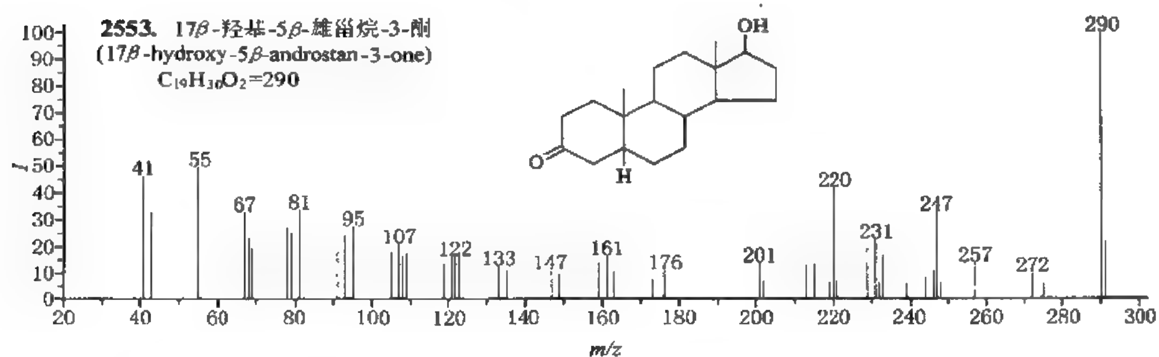

## 四、$C_{17}$羟基雄甾烷类

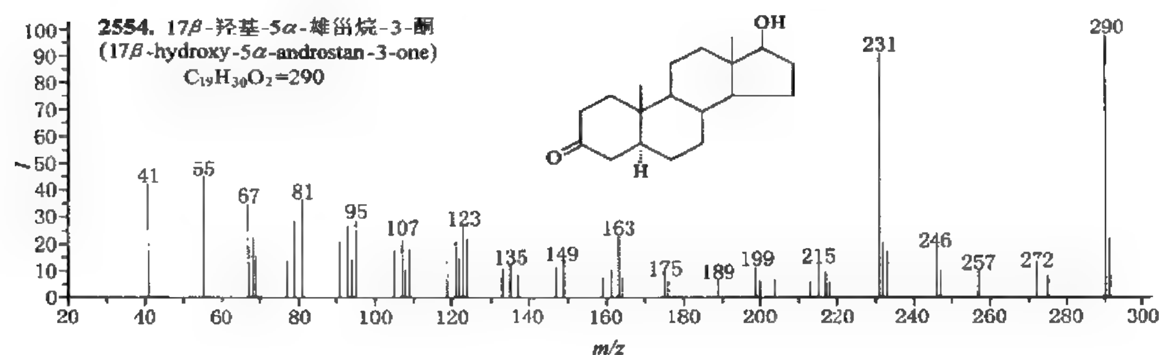
这类化合物（2550～2554）的特征离子是 M－44 和 M－58，失去的 44u 是乙烯醇，失去的 58u 是环丙醇，都来自五元 D 环。失去 58u 后还能再失 1 个氢原子。同时存在的 $C_3$ 羰基一般对裂解影响不大，$C_{11}$和 $C_{12}$含氧化合物（2555～2557）的特征裂解不明显。

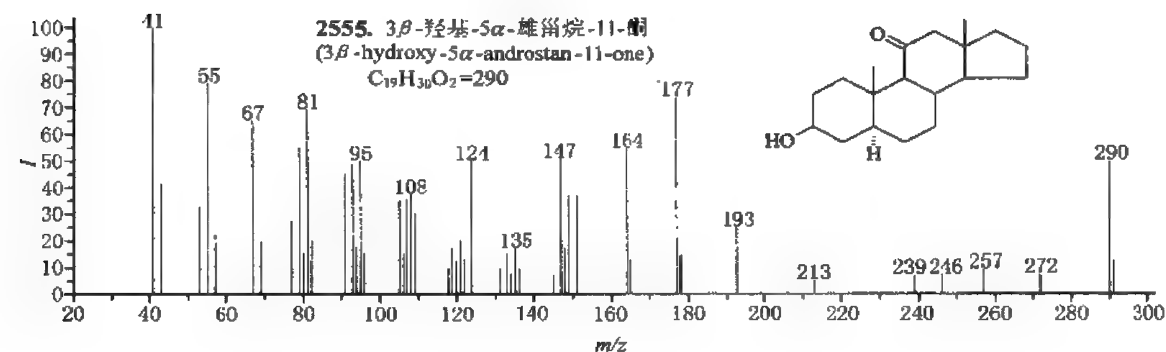


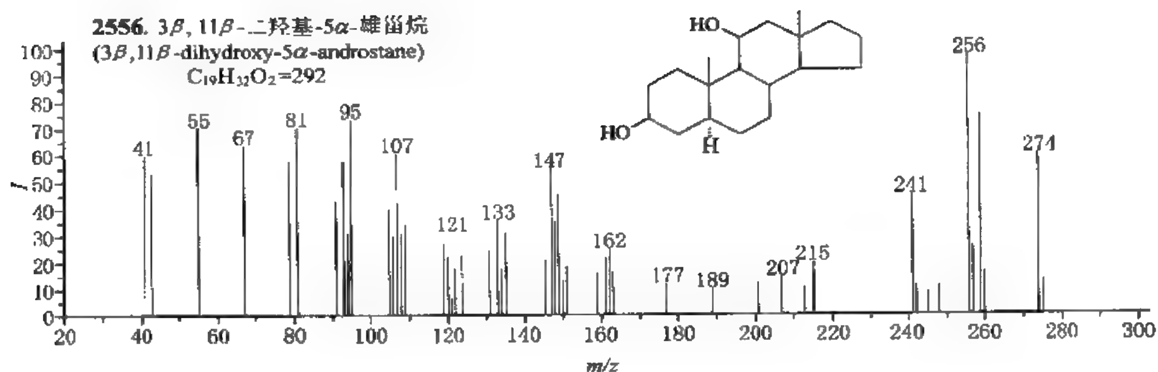



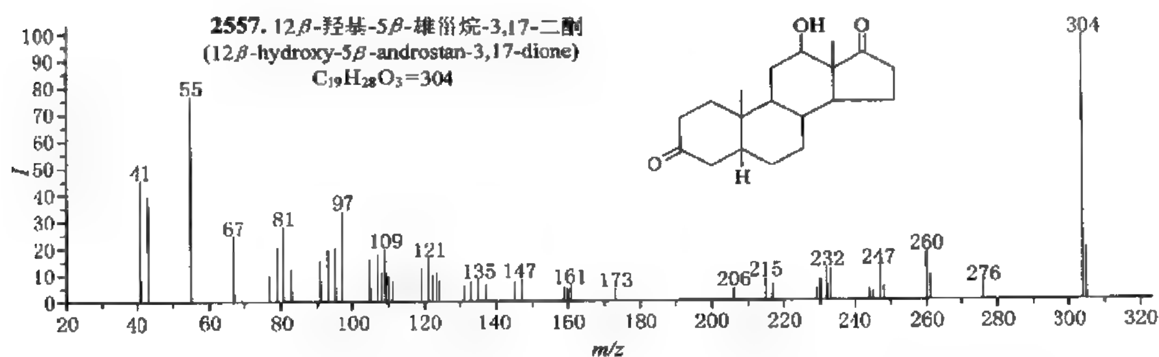

2552. 3α,17β-二羟基-5β-雄甾烷
(3α,17β-dihydroxy-5β-androstane)
C19H32O2=292
OH
HO
H
41
55
67
81
93
107
121
135
147
161
175
201
215
230
241
256
274
292
m/z
I


2553. 17β-羟基-5β-雄甾烷-3-酮
(17β-hydroxy-5β-androstan-3-one)
C19H30O2=290
OH
O
H
41
55
67
81
95
107
122
133
147
161
176
201
220
231
247
257
272
290
m/z
I


2554. 17β-羟基-5α-雄甾烷-3-酮
(17β-hydroxy-5α-androstan-3-one)
C19H30O2=290
OH
O
H
41
55
67
81
95
107
123
135
149
163
175
189
199
215
231
246
257
272
290
m/z
I

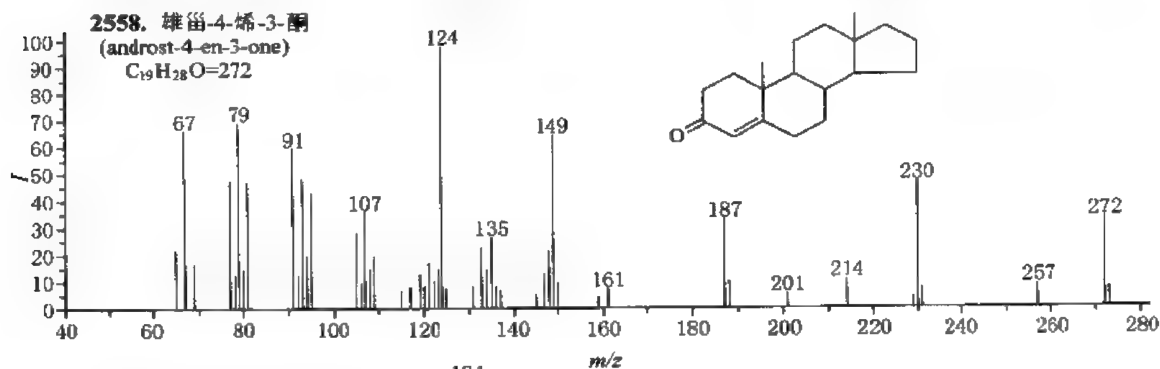

2555. 3β-羟基-5α-雄甾烷-11-酮
(3β-hydroxy-5α-androstan-11-one)
C19H30O2=290
O
HO
H
41
55
67
81
95
108
124
135
147
164
177
193
213
239
246
257
272
290
m/z
I

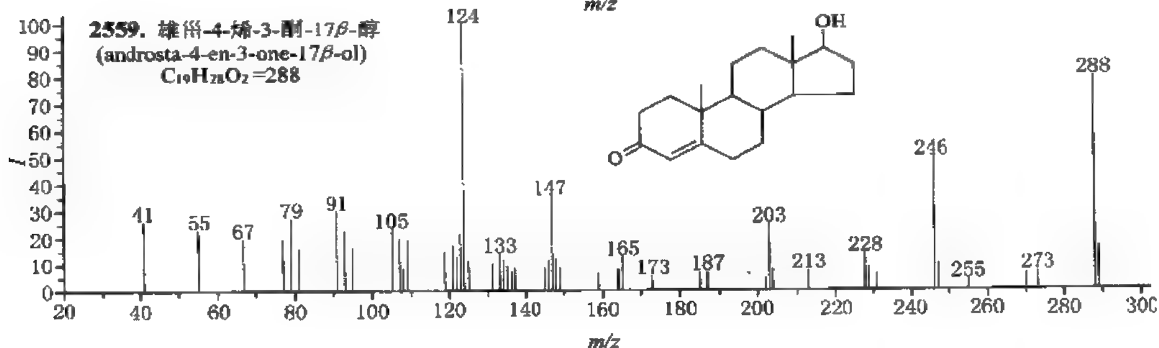


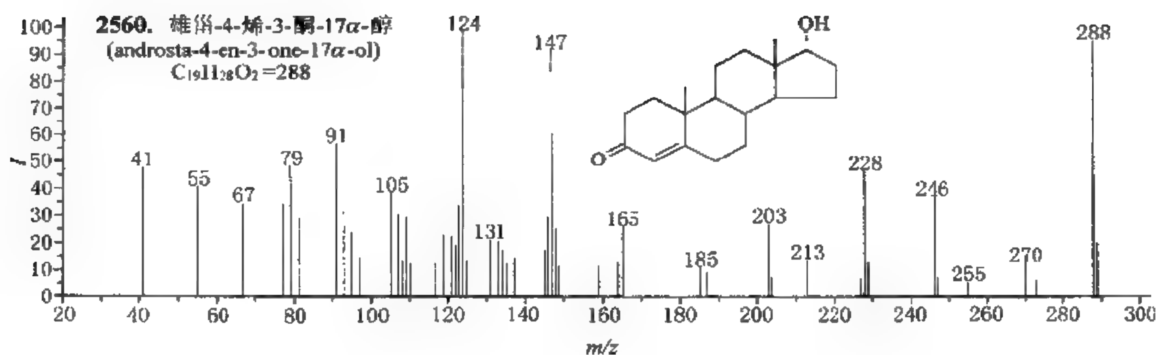



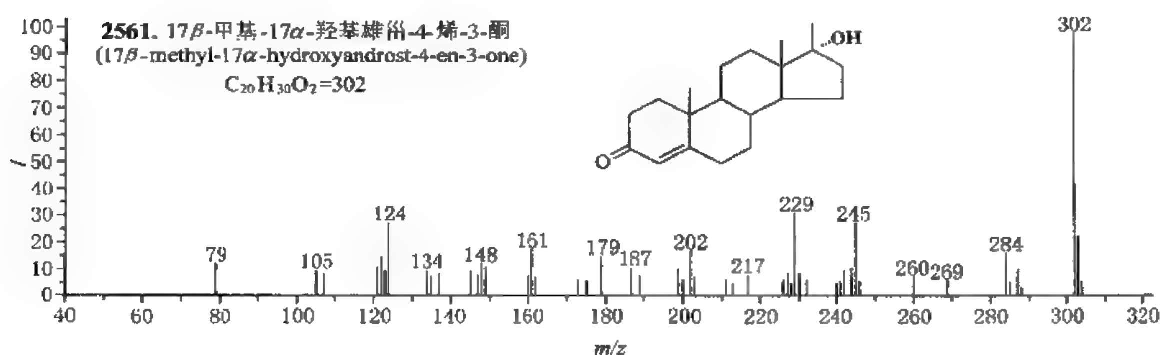

## 五、4-烯-3-酮雄甾烷类

这类化合物（2558～2561）都有强峰 $m/z$ 124，这与 4-烯-3-酮孕甾烷的情形相同。



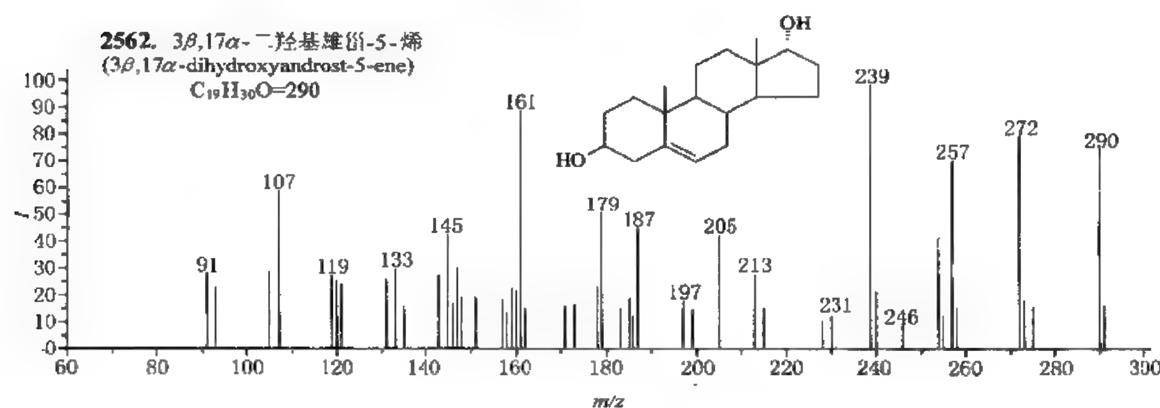






## 六、△$^5$-雄甾烯类

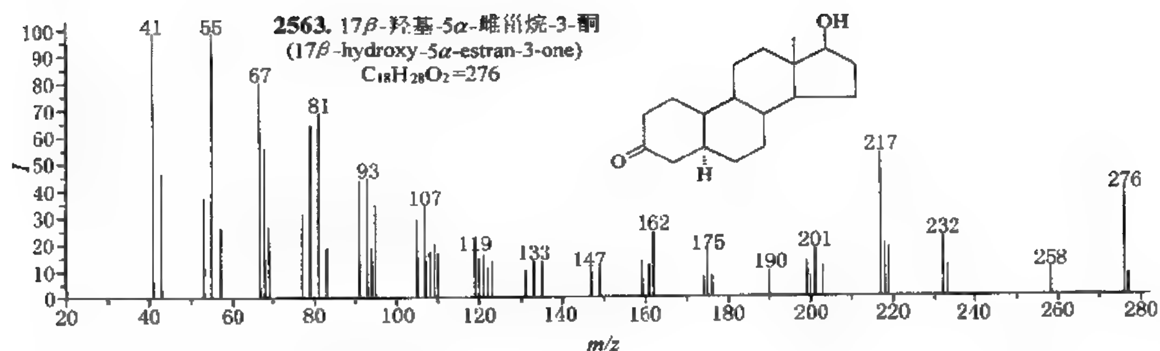
这类化合物（2562）能因B环的双键引起RDA裂解，但产生的离子不强。

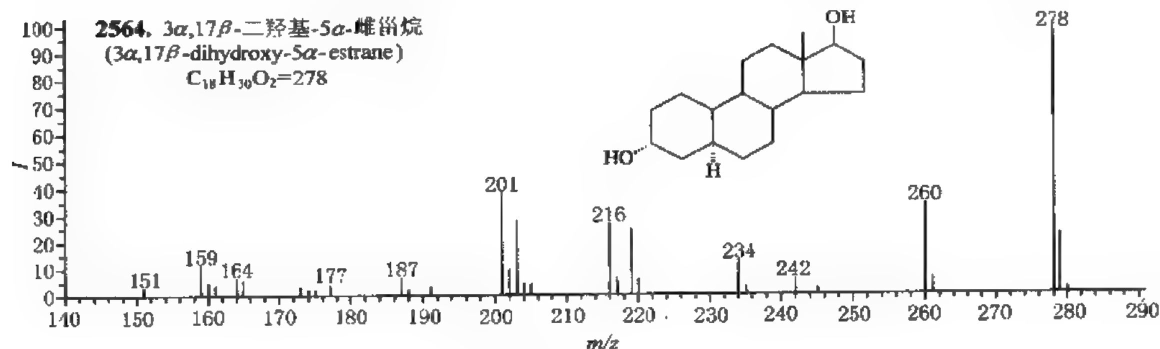



# 第三节 雌甾烷类

## 一、$C_{17}$羟基雌甾烷类

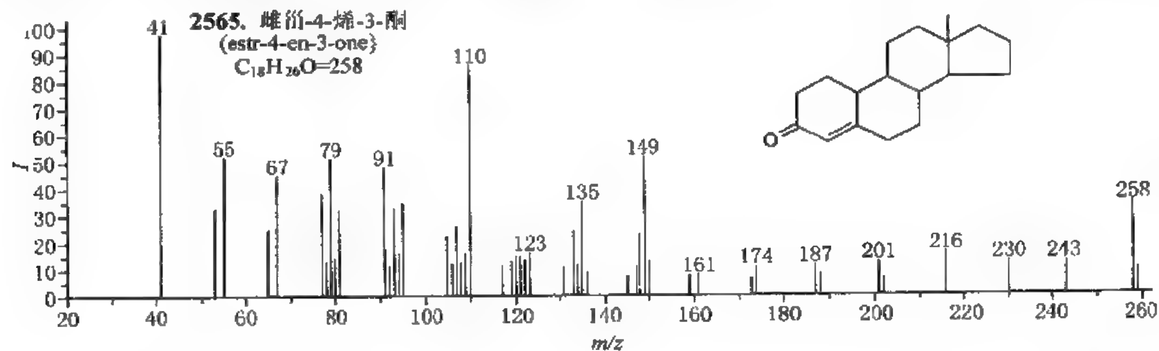
这类化合物（2563，2564）的特征离子是M－HO－◁－H以及M－$CH_2$CHOH，这与雄甾烷的情形相同。

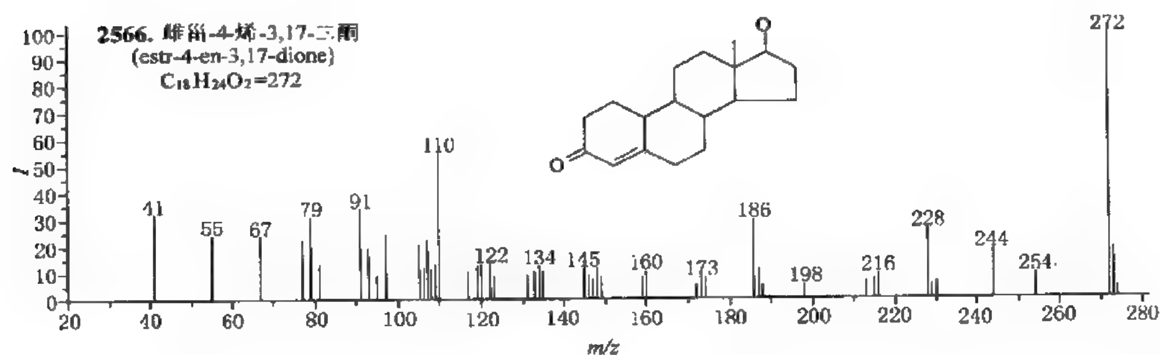


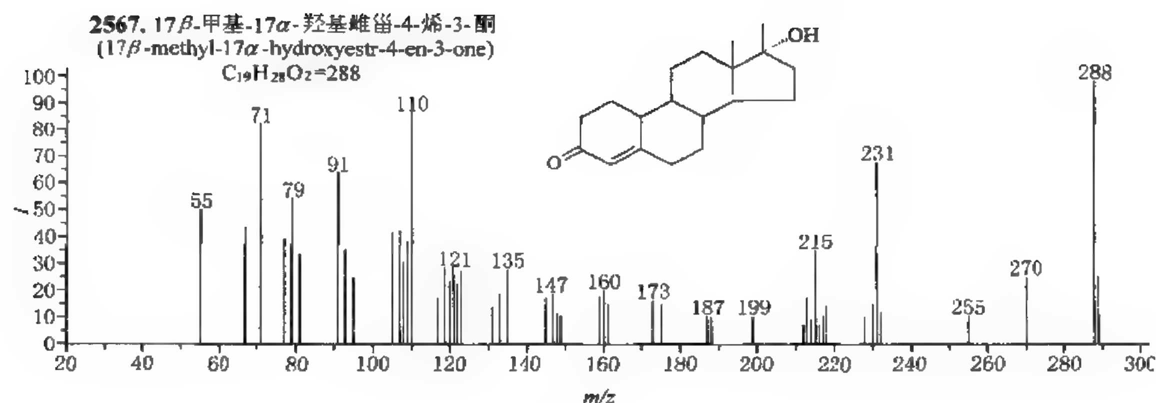




## 二、4-烯-3-酮类

这类化合物（2565～2567）除有 D 环的裂解外，另有特征离子 $m/z$ 110，这个离子与前述的离子 $m/z$ 124 有同样的产生方式，但结构中少 1 个甲基。

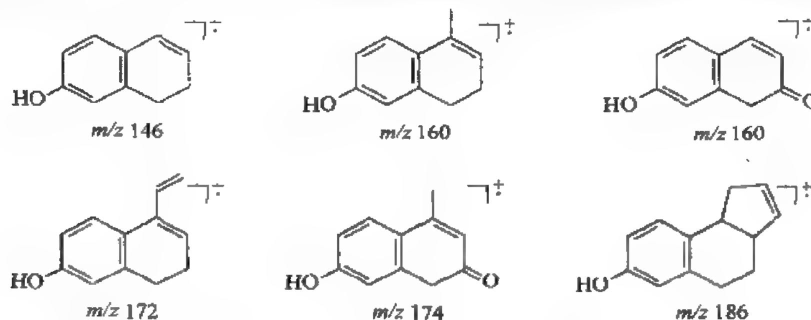


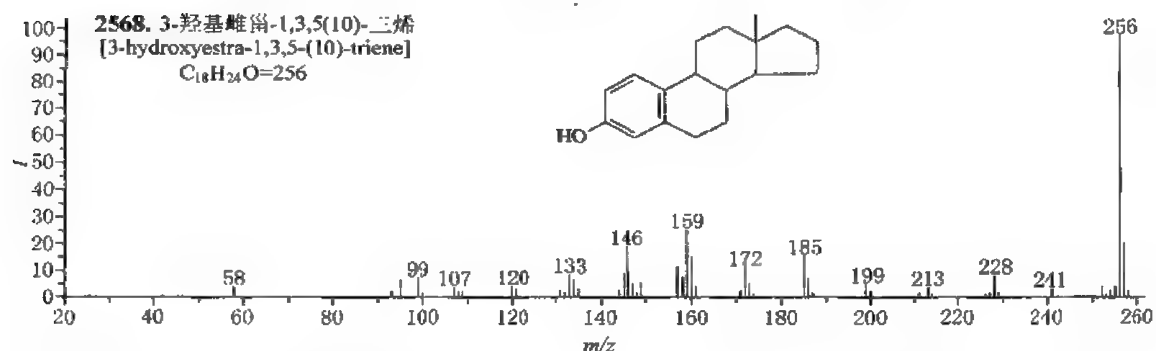



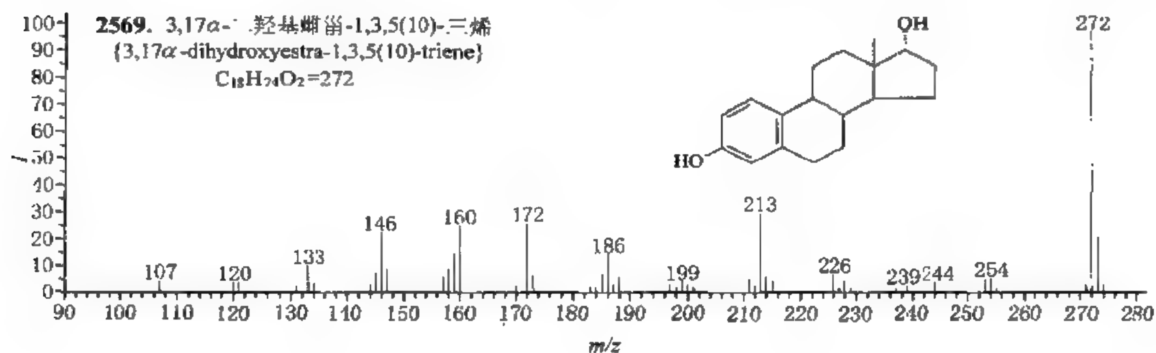


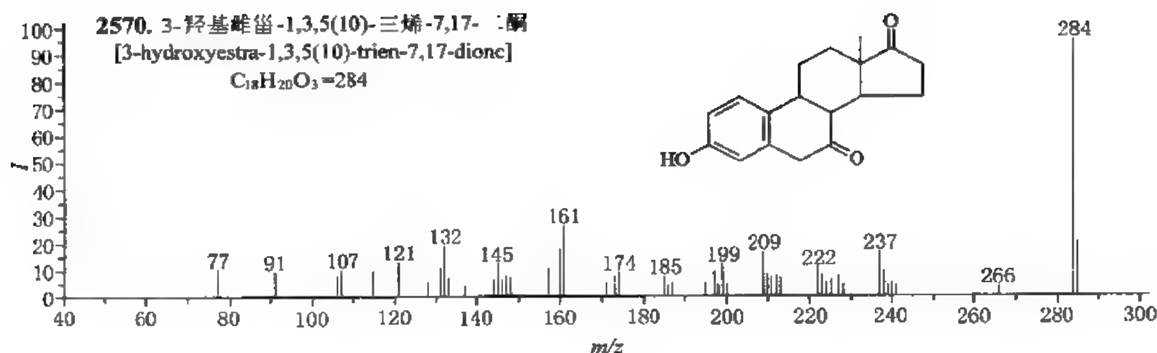

## 三、雌甾-1,3,5-三烯类

这类化合物（2568～2570）除D环的裂解外，还有些围绕着A环生成的离子，例如：



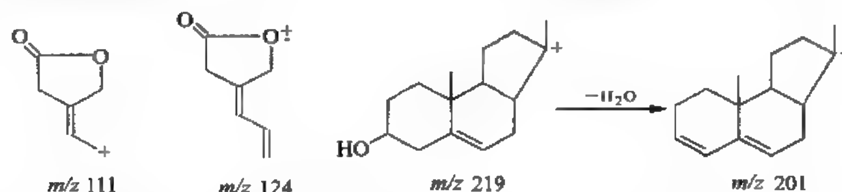





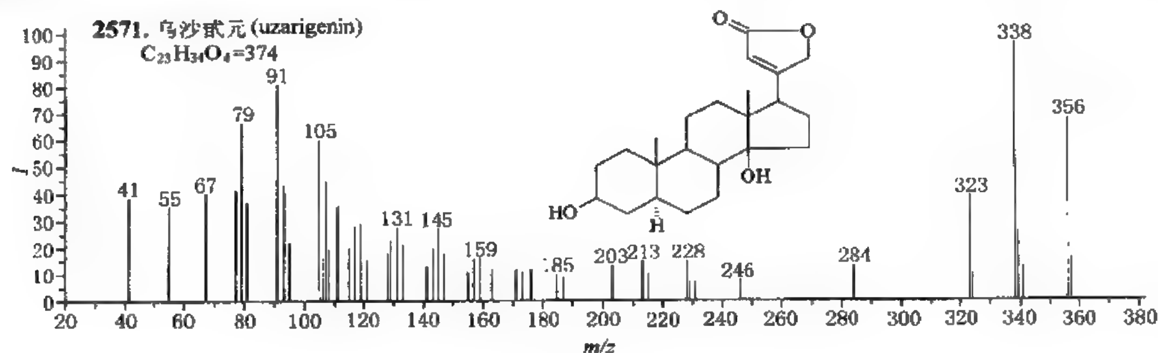

## 第四节 强心甙元类

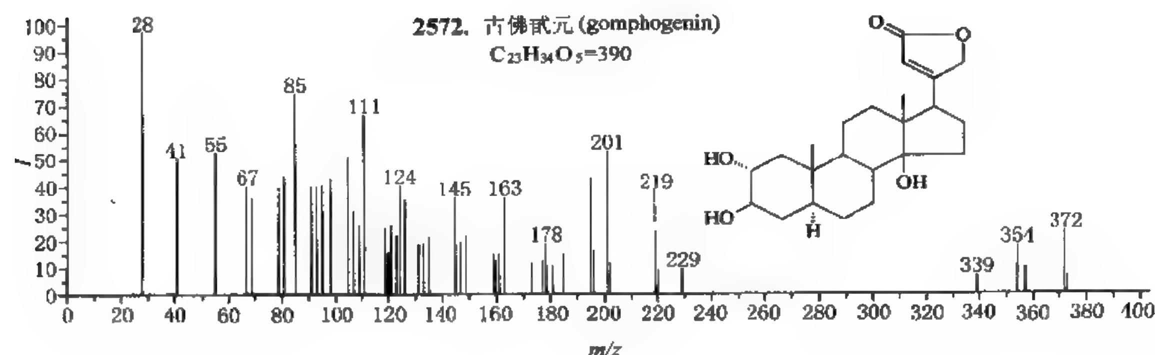
### 一、五元环内酯强心甙元类

(1) 五元环内酯强心甙元类(2571～2579)有几个重要离子,其结构如下:

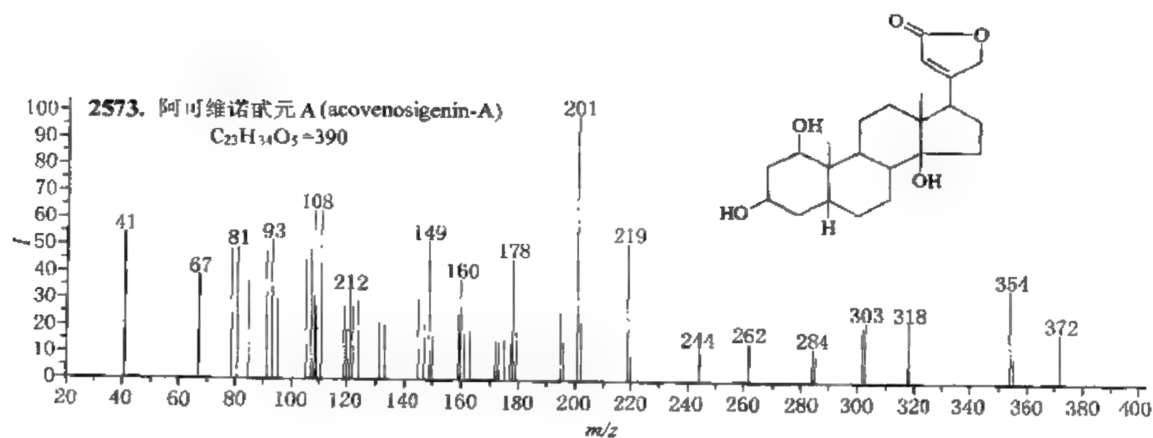


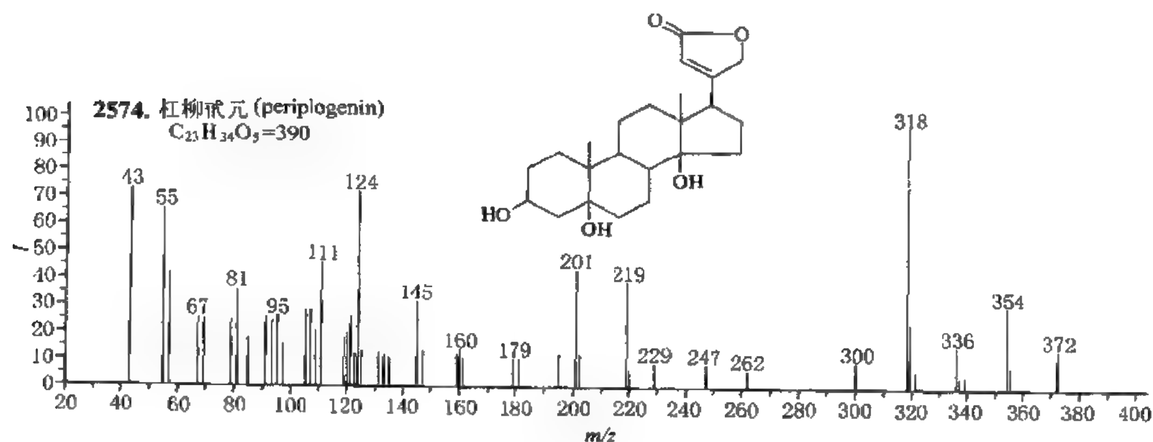

(2) 具有19-醛基的化合物(2575～2577)有M$-H_2O-H_2O-$CO(或CHO)的裂解途径。

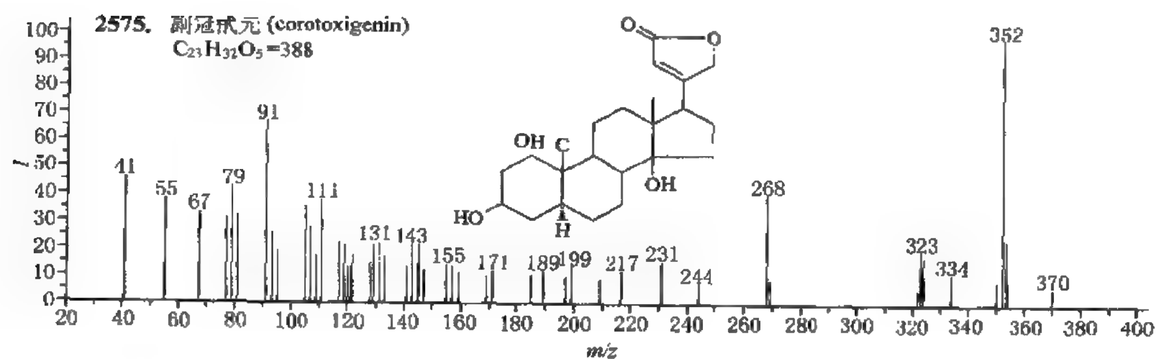


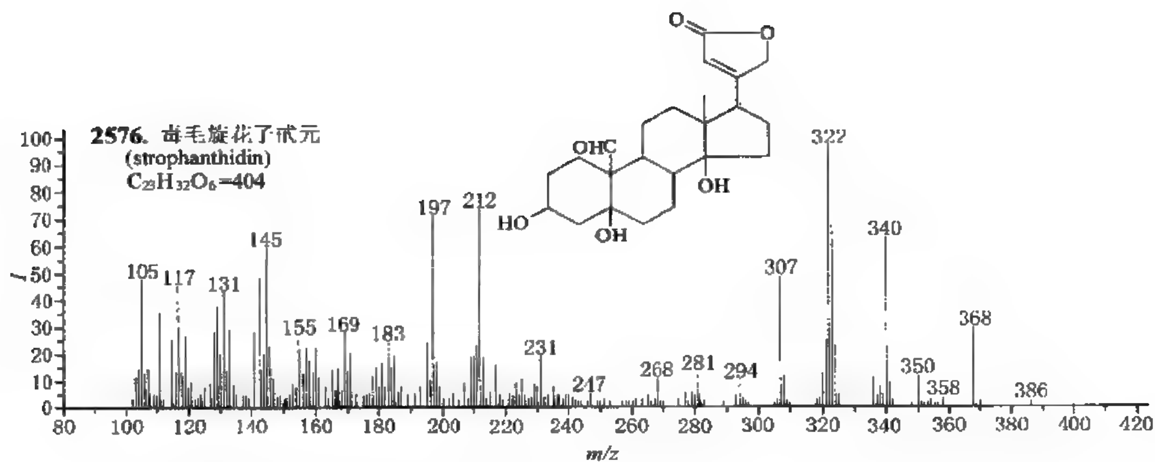



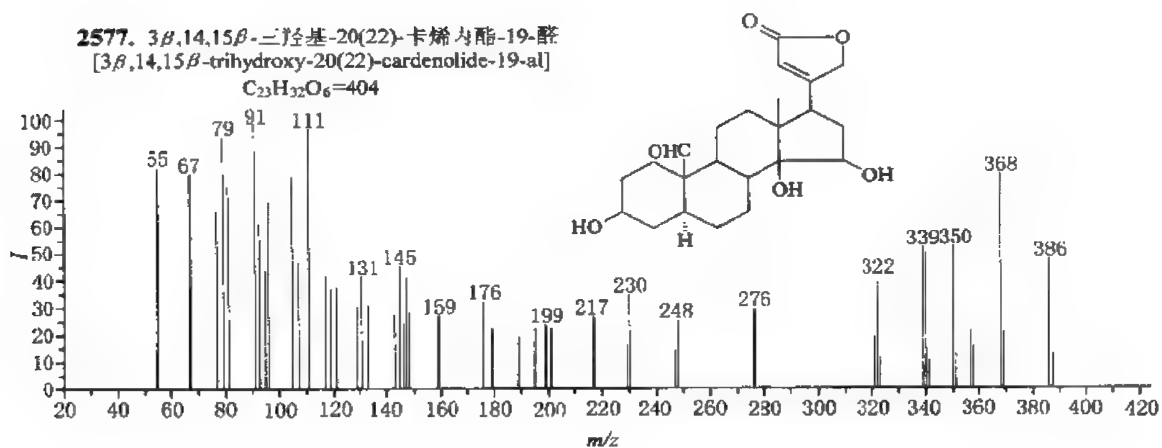
（3）具有 19-羟甲基的化合物（2578，2579）有 $M-H_2O-CH_2O$（或 $CH_2OH$）的裂解途径。

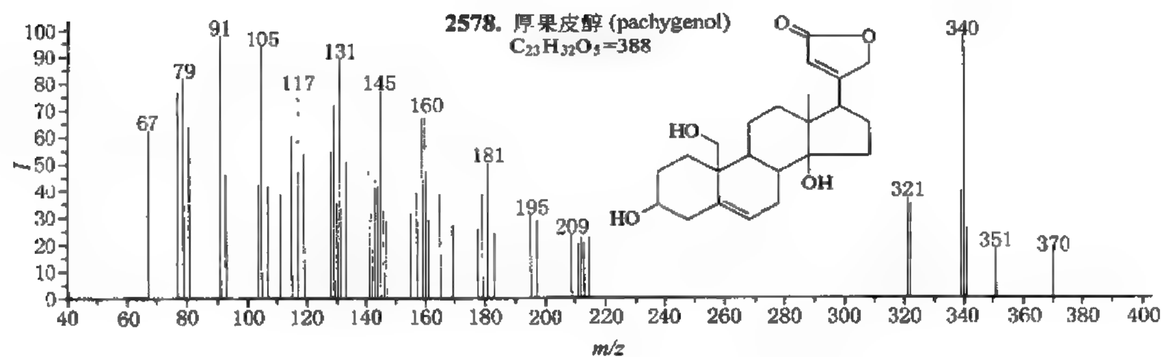


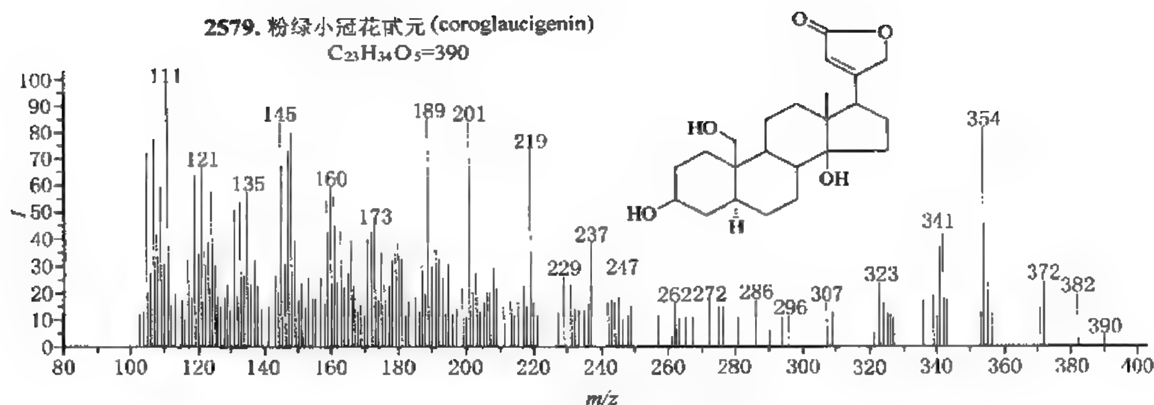




2576. 毒毛旋花子甙元
(strophanthidin)
$C_{23}H_{32}O_6$=404
OHC
OH
HO
OH
O
O
m/z

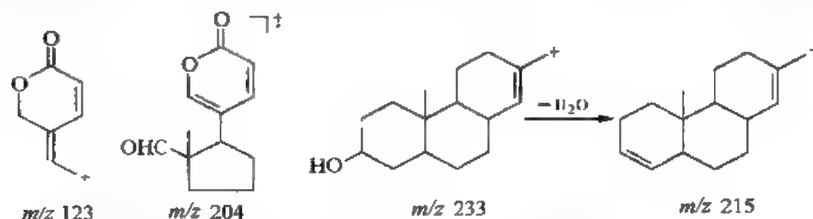

2577. 3β,14,15β-三羟基-20(22)-卡烯内酯-19-醛
[3β,14,15β-trihydroxy-20(22)-cardenolide-19-al]
$C_{23}H_{32}O_6$=404
OHC
OH
OH
HO
H
O
O
m/z


2578. 厚果皮醇 (pachygenol)
$C_{23}H_{32}O_5$=388
HO
OH
HO
O
O
m/z



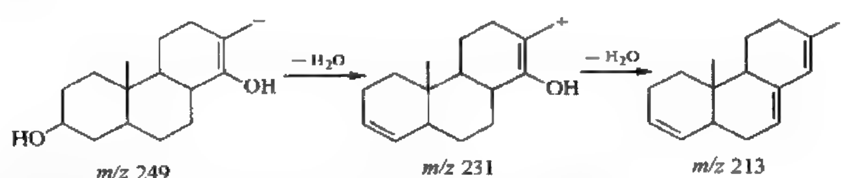

## 二、六元环内酯强心甙元类

(1) 这类化合物(2580~2591)一般都有离子 $m/z$ 123，这相当于上面的离子$m/z$ 111。

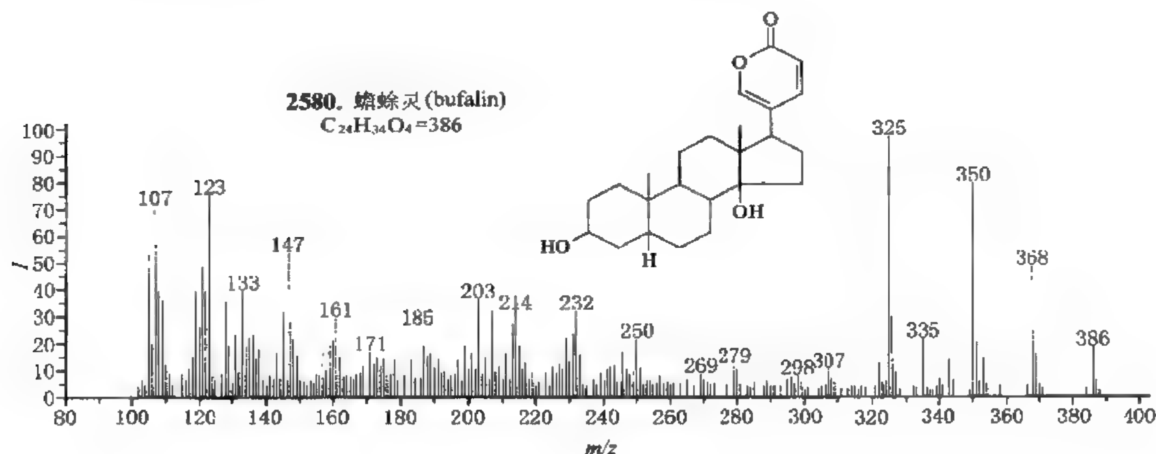


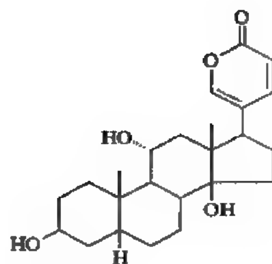

(2) 具有 $C_{11}$羟基的化合物（2584）离子 $m/z$ 204 很强。

(3) 具有 $C_{14}$、$C_{15}$三元氧环、且 A、B、C 环有一个羟基取代（2587，2589）时，有强峰 $m/z$ 233和 $m/z$ 215；A、B、C 环有两个羟基取代（2588，2590，2591）时，有强峰$m/z$ 249、231 和 $m/z$ 213。

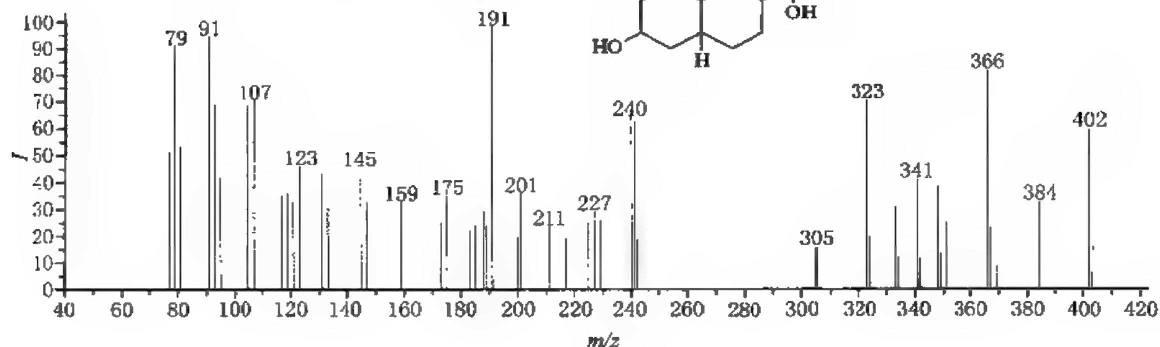


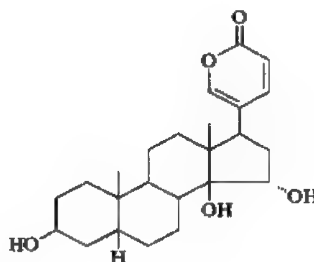

(4) $C_{16}$乙酰氧基取代（2591）时，M—HOAc 离子很强。



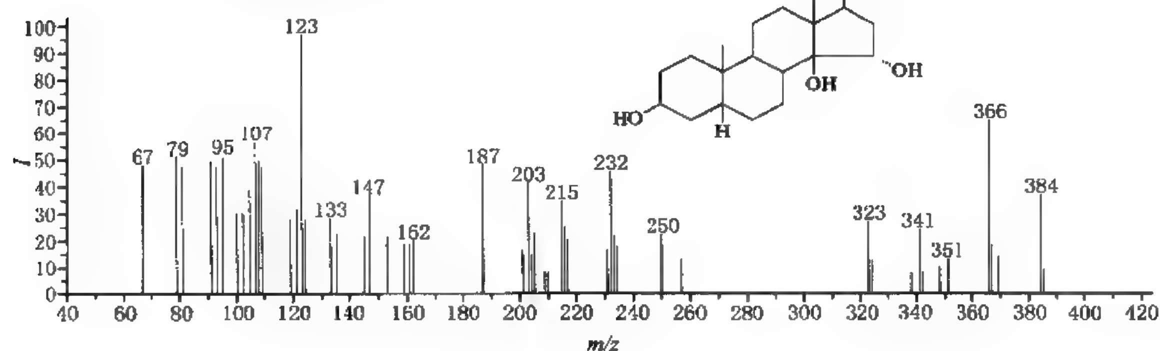


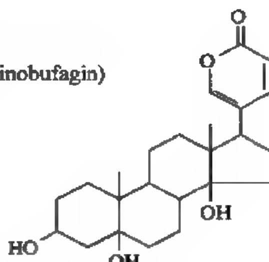

**2581.** 日本蟾蜍甙元 (gamabufotalin)
$C_{24}H_{34}O_5$=402



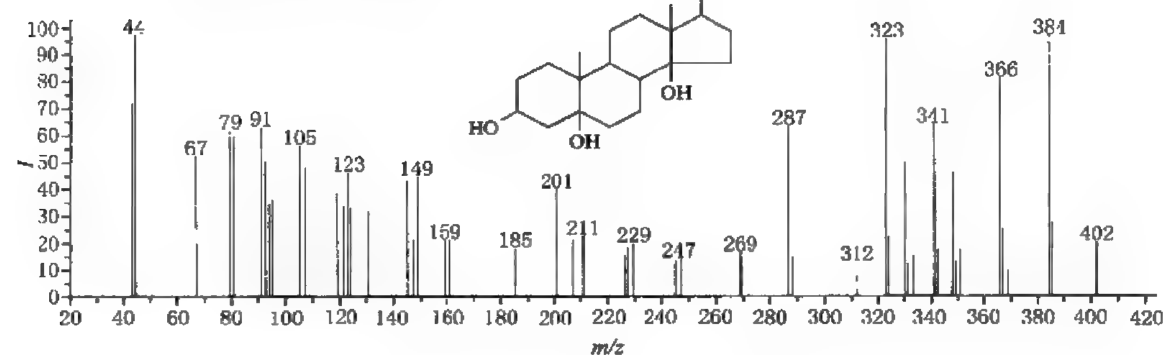



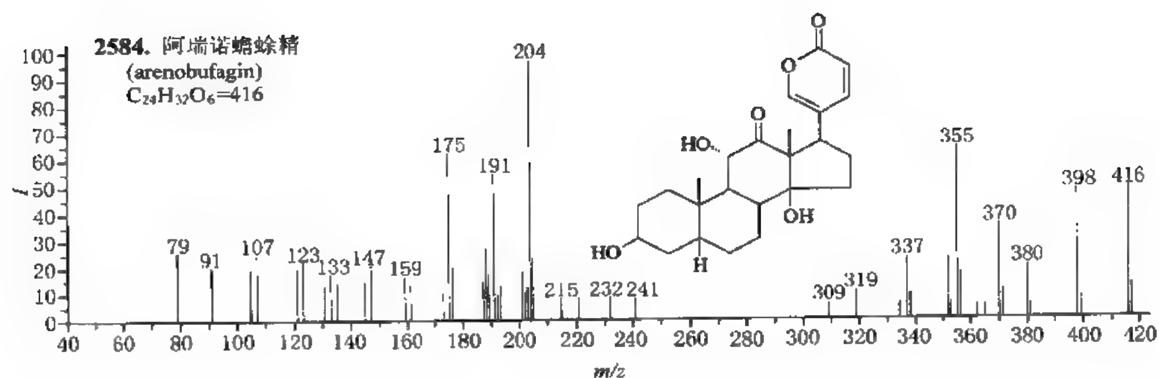

**2582.** 15α-羟基蟾蜍灵(15α-hydroxybufalin)
$C_{24}H_{34}O_5$=402

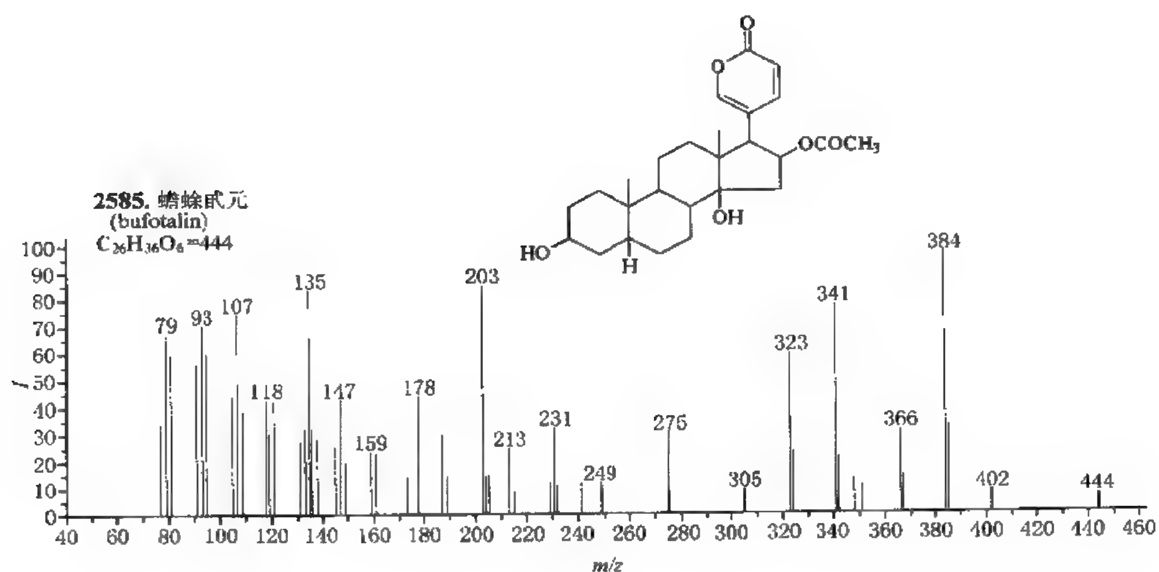


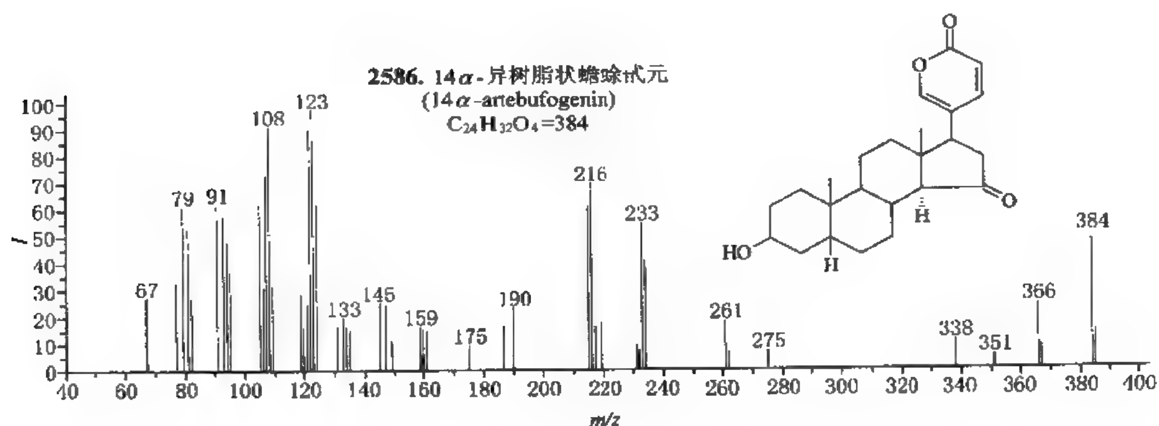



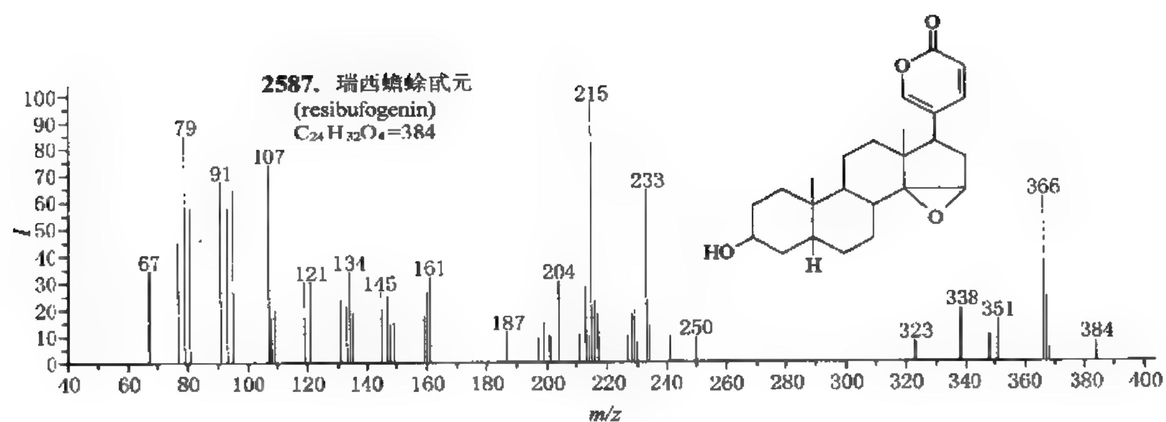

**2583.** 特洛西诺蟾蜍精 (telocinobufagin)
$C_{24}H_{34}O_5$=402

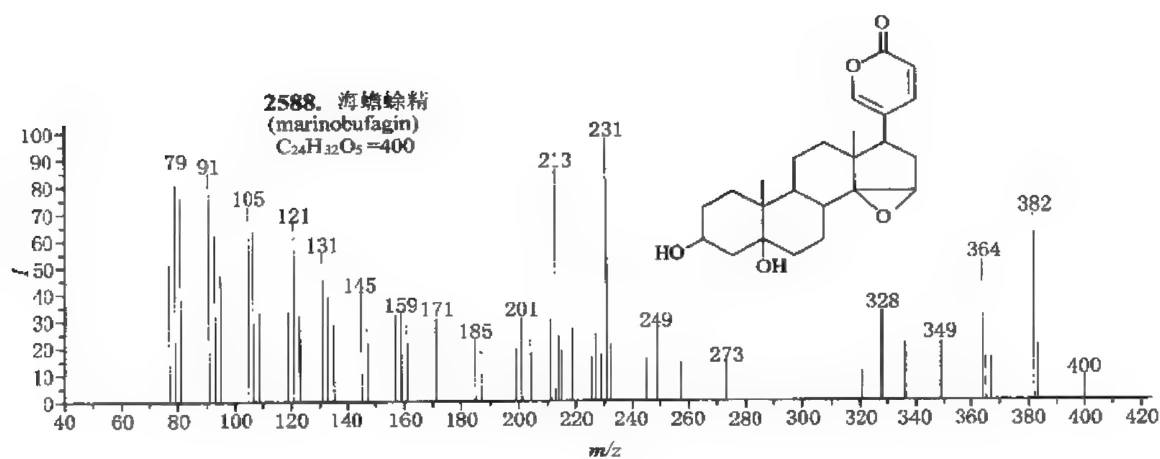


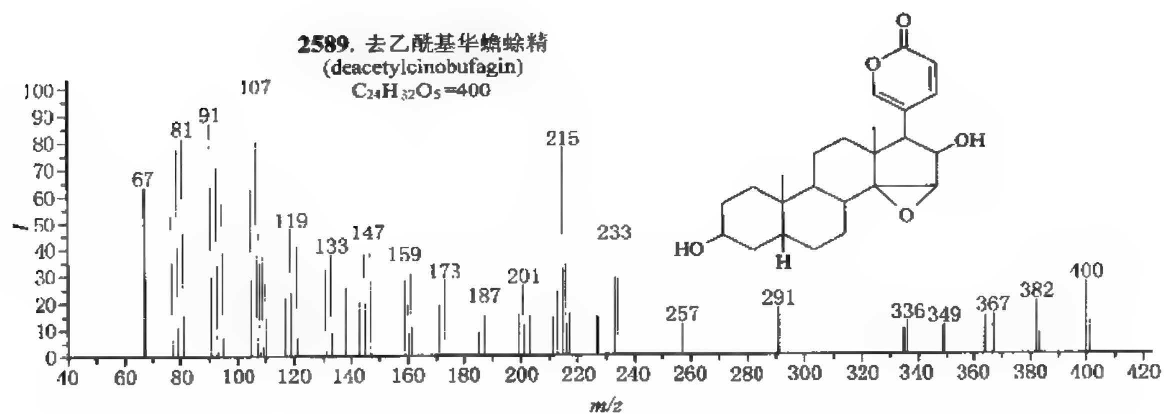

2584. 阿瑞诺蟾蜍精
(arenobufagin)
C24H32O6=416
HO
OH
H
m/z

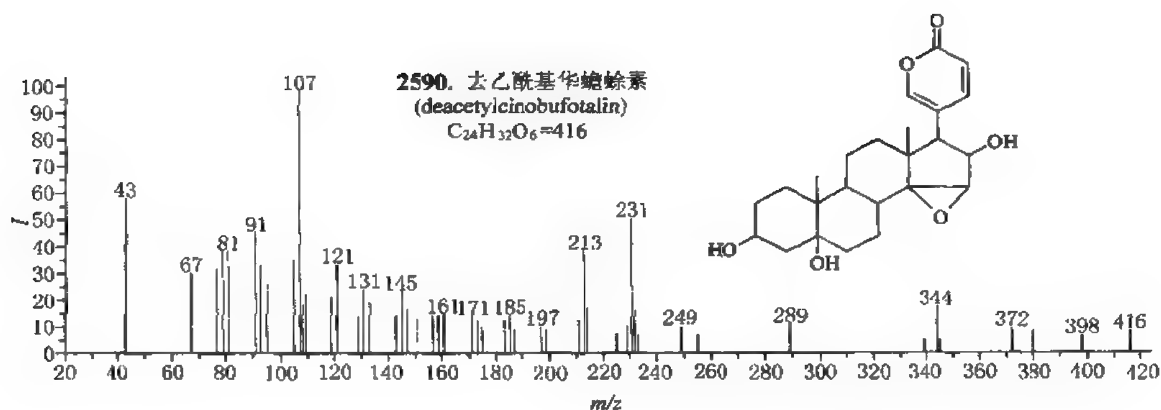

2585. 蟾蜍甙元
(bufotalin)
C26H36O6=444
OCOCH3
HO
OH
H
m/z

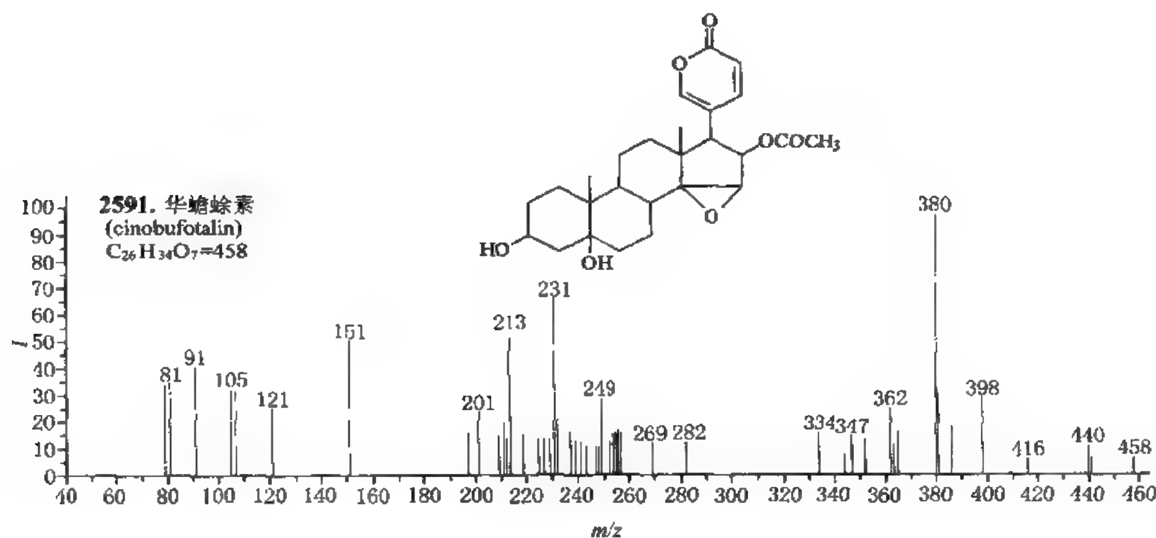

2586. 14α-异树脂状蟾蜍甙元
(14α-artebufogenin)
C24H32O4=384
HO
H
m/z


2587. 瑞西蟾蜍甙元
(resibufogenin)
$C_{24}H_{32}O_4$=384
HO
H
O
m/z
I


2588. 海蟾蜍精
(marinobufagin)
$C_{24}H_{32}O_5$=400
HO
OH
O
m/z
I


2589. 去乙酰基华蟾蜍精
(deacetylcinobufagin)
$C_{24}H_{32}O_5$=400
HO
H
OH
O
m/z
I

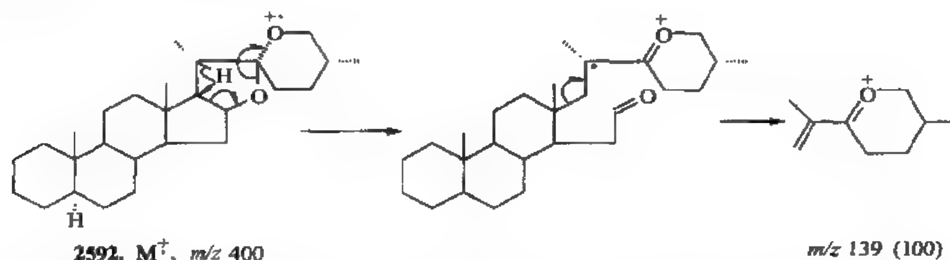



## 第五节　甾族皂甙元类

### 一、$C_{23}$无羟基取代的甾族皂甙元类

(1) $C_{27}$无羟基取代的甾族皂甙元（2592～2600）在该类化合物中居多，低质量区出现基峰 $m/z$ 139，它来自五元 E 环的裂解，为这类化合物的典型特征离子，以 3-去氧替告皂甙元（2592）为例，其产生方式如下：

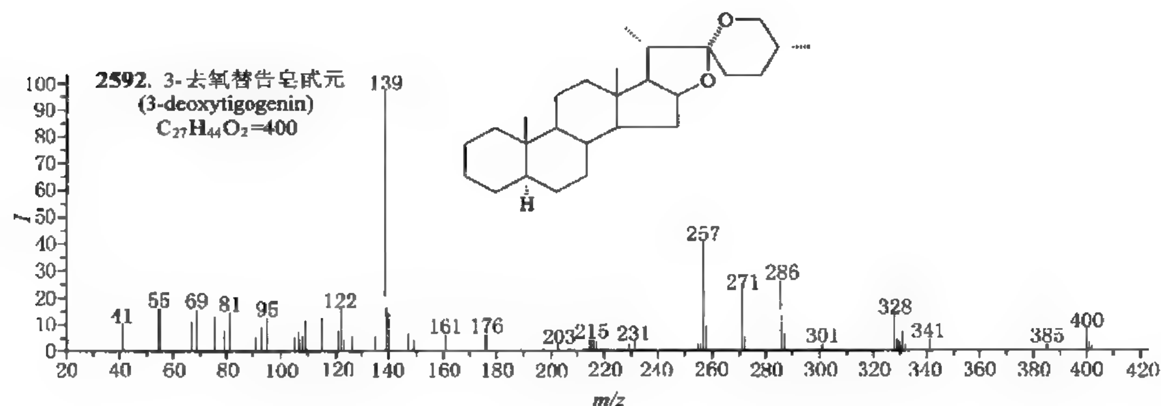


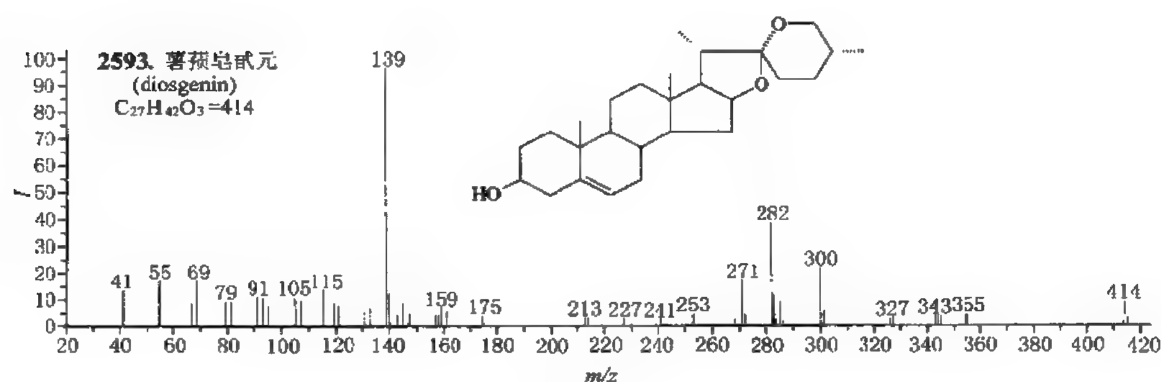

(2) $C_{27}$有羟基取代的甾族皂甙元（2601，2602），离子 $m/z$ 139 增加 16u，移到$m/z$ 155，

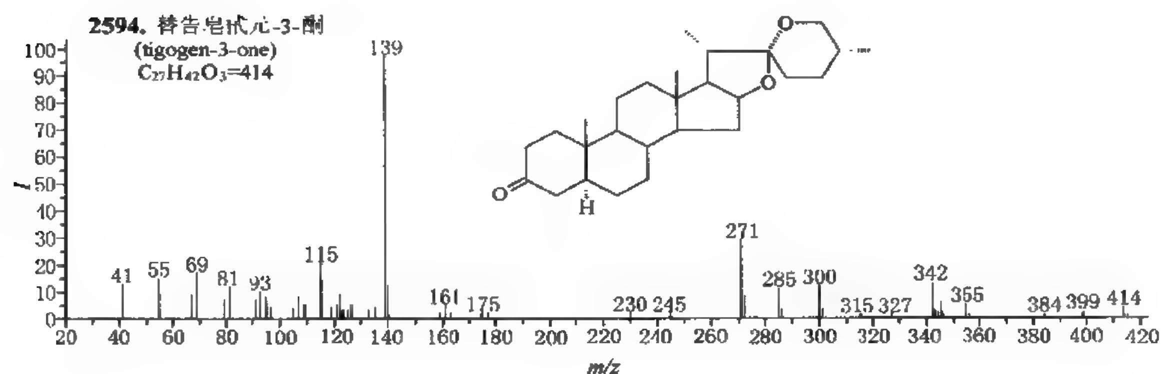
且仍然是基峰。

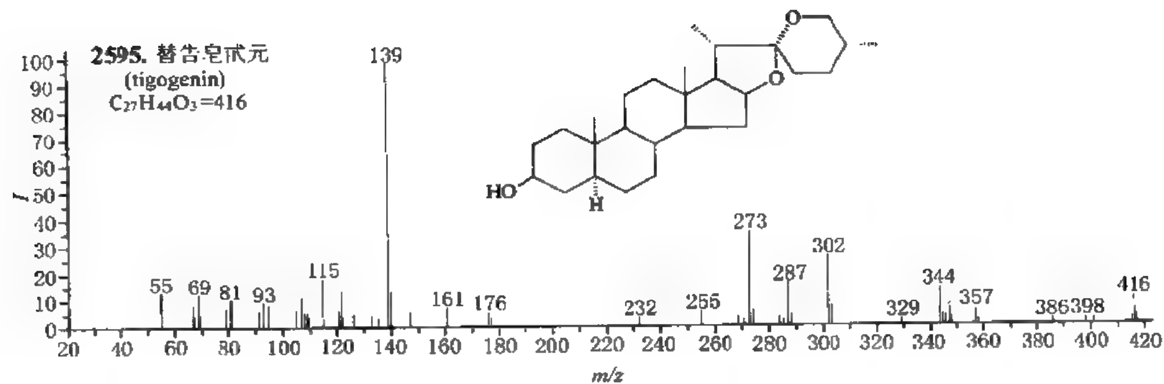
以上化合物的中质量区都有些较强离子，但裂解复杂，特征性不强，在此略去不谈。

(3) $C_{12}$有羰基的甾族皂甙元（2600）都有 M－CO 离子，丰度在 10％以上。$C_3$ 羰基者失去一氧化碳的丰度不大。

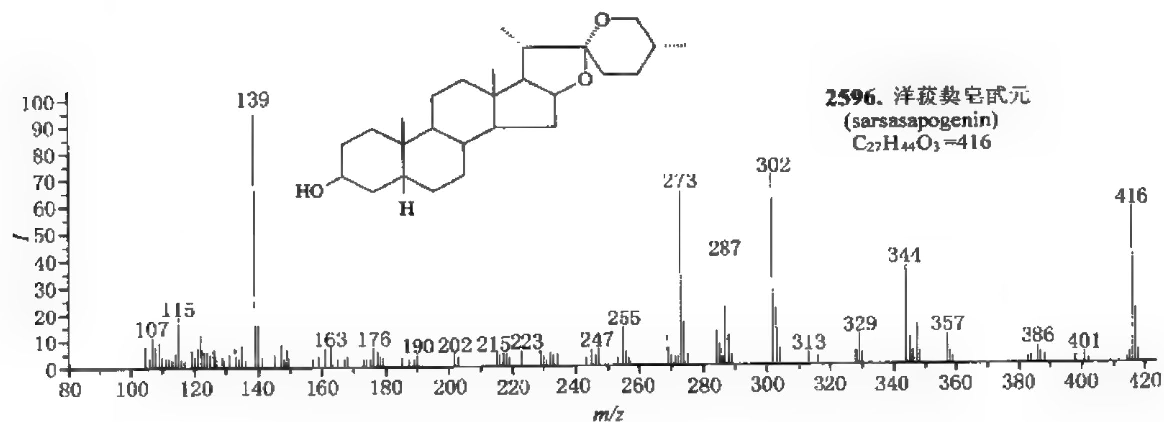


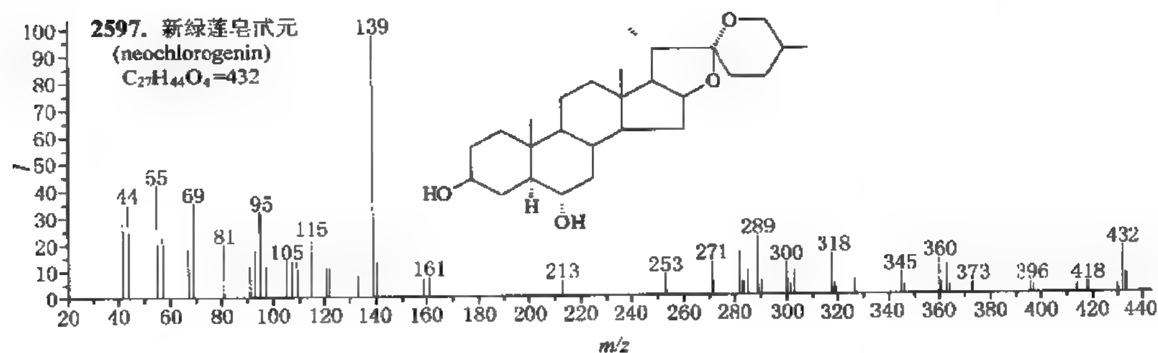





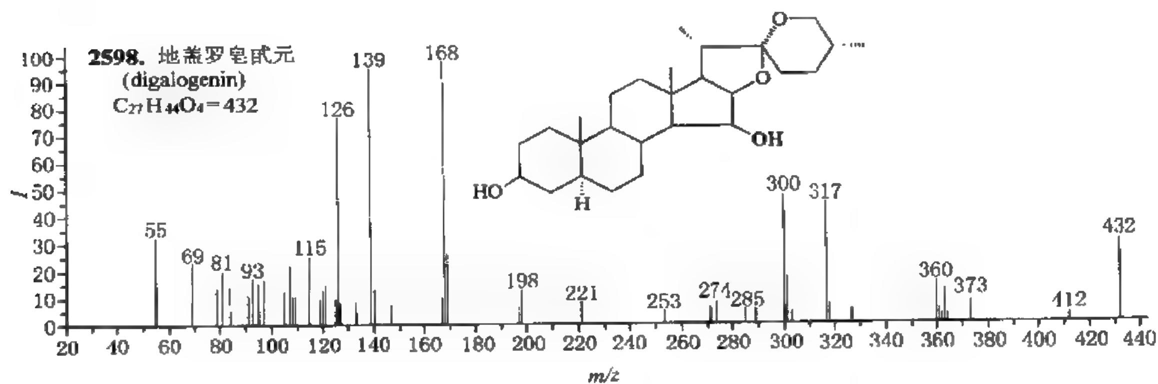
2595. 替告皂甙元
(tigogenin)
C27H44O3=416
139
273
302
287
344
416
115
55 69 81 93
161 176
232 255
329 357
386398
HO
H
O
O
I
m/z

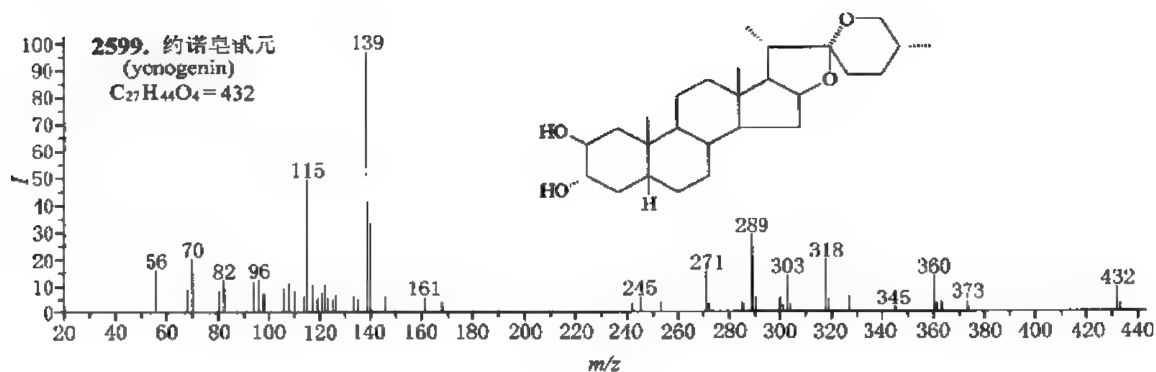
2596. 洋菝葜皂甙元
(sarsasapogenin)
C27H44O3=416
139
302
273
416
287
344
115
107
163 176 190 202 215223
247 255
313 329 357
386 401
HO
H
O
O
I
m/z

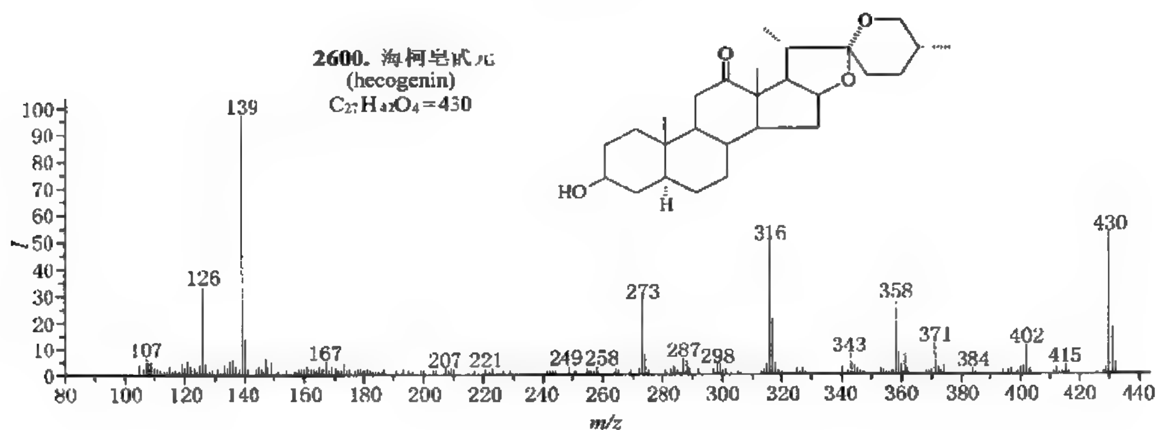



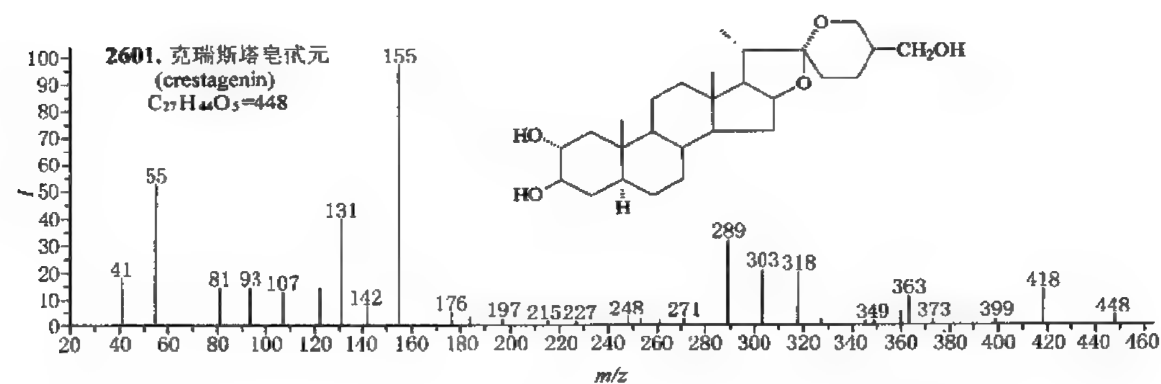
2597. 新绿莲皂甙元
(neochlorogenin)
C27H44O4=432
139
55
44 69
95
81 115
105
161 213
253 271 289
300 318
345 360 373
396 418 432
HO
H
OH
O
O
I
m/z

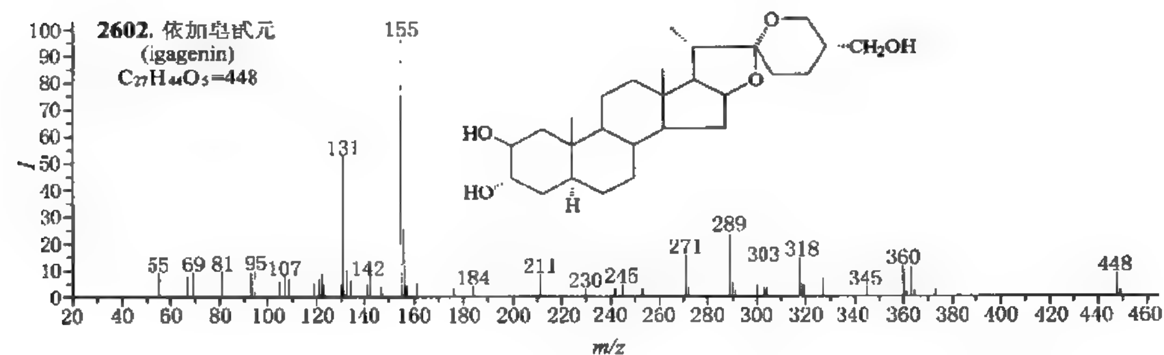



2598. 地盖罗皂甙元
(digalogenin)
C27H44O4=432
139 168
126
55
69 81 93 115
198 221 253 274 285
300 317
432
360 373
412
HO
H
OH
O
O
I
m/z


2599. 约诺皂甙元
(yonogenin)
$C_{27}H_{44}O_4$=432
HO
HO
H
m/z
I

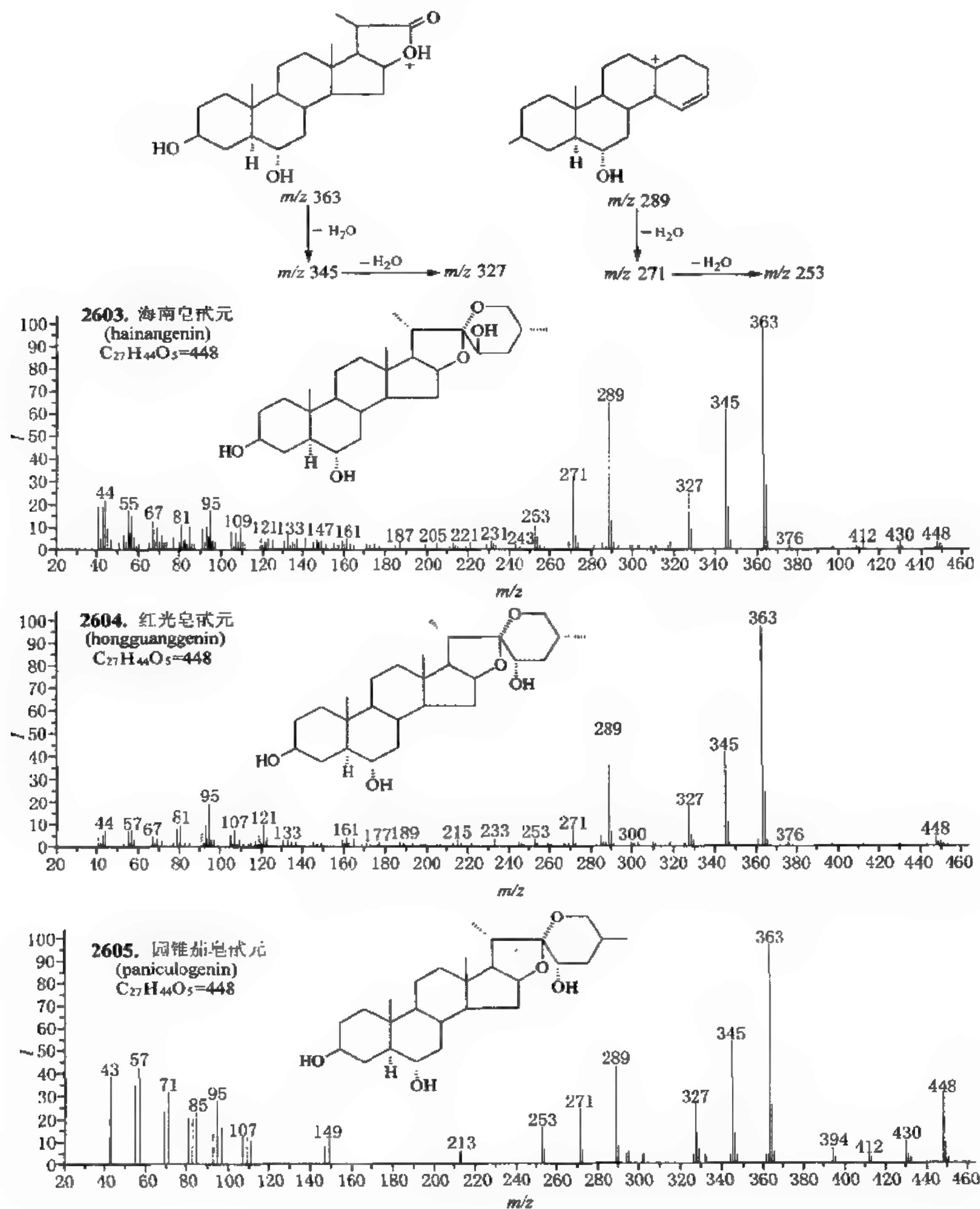

2600. 海柯皂甙元
(hecogenin)
$C_{27}H_{42}O_4$=430
HO
H
m/z
I


2601. 克瑞斯塔皂甙元
(crestagenin)
$C_{27}H_{44}O_5$=448
CH₂OH
HO
HO
H
m/z
I


2602. 依加皂甙元
(igagenin)
$C_{27}H_{44}O_5$=448
CH₂OH
HO
HO
H
m/z
I

## 二、$C_{23}$羟基甾族皂甙元类

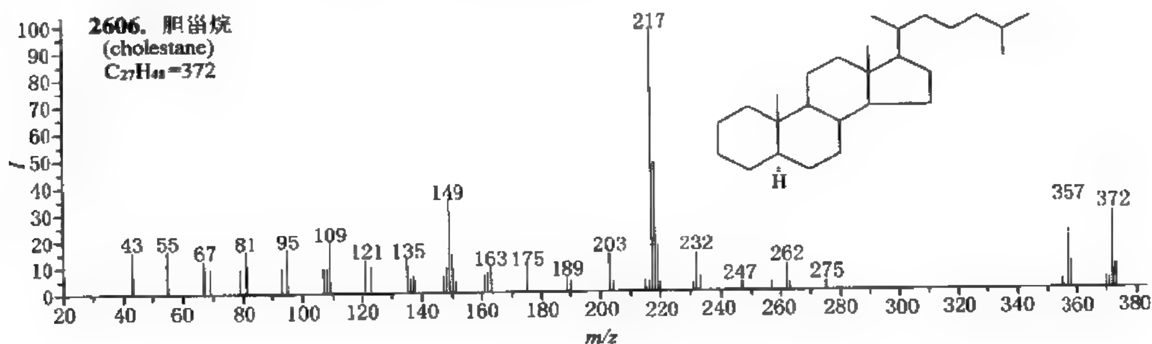
这类化合物（2603～2605）由于$C_{23}$羟基的存在，裂解完全不同，它们有两套离子，即 $m/z$ 363、345、327 和 $m/z$ 289、271、253。

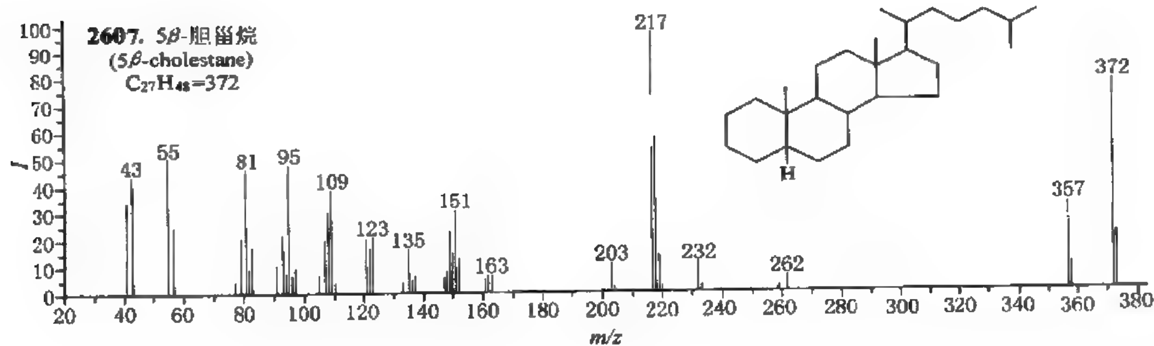


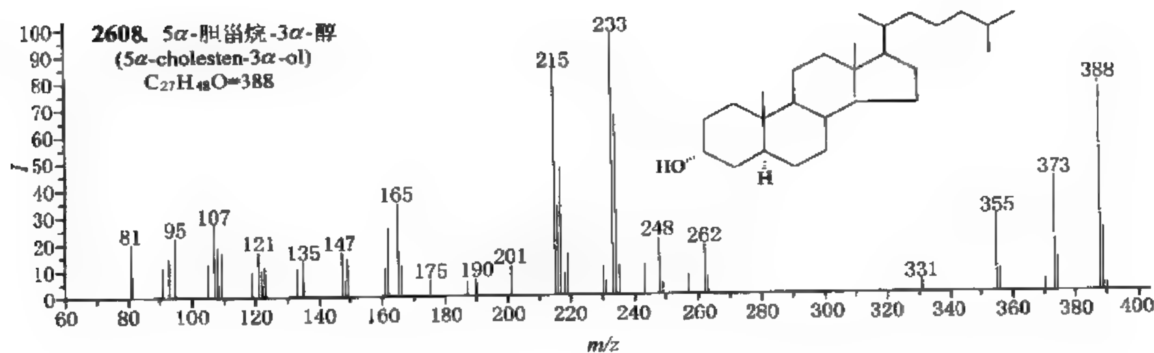
# 第六节　甾　醇　类

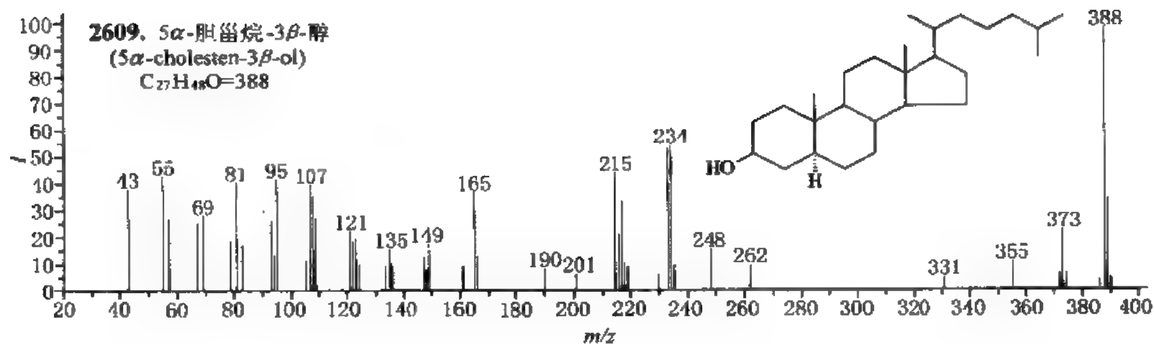
## 一、甾　烷　类

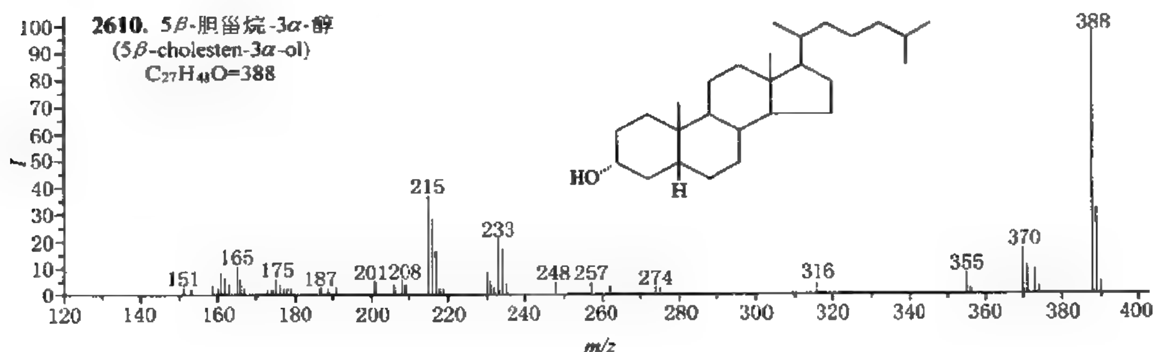
这类化合物（2606～2613）的主要特征离子来自失去侧链和D环的3个碳原子，基本产物是 $m/z$ 218 和 $m/z$ 217。若 $C_3$ 有羟基取代则移位到$m/z$ 234和 $m/z$ 233，$C_7$ 羰基化合物移到 $m/z$ 232和 $m/z$ 231。这些裂解与孕甾烷类的裂解一致。

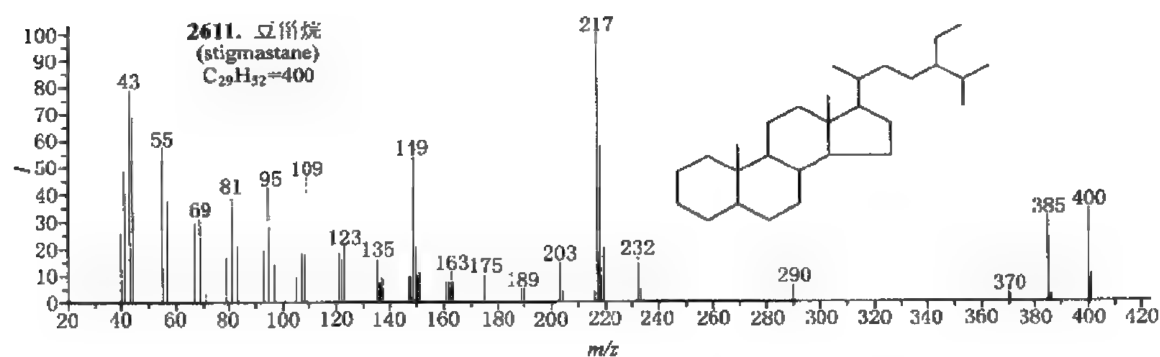


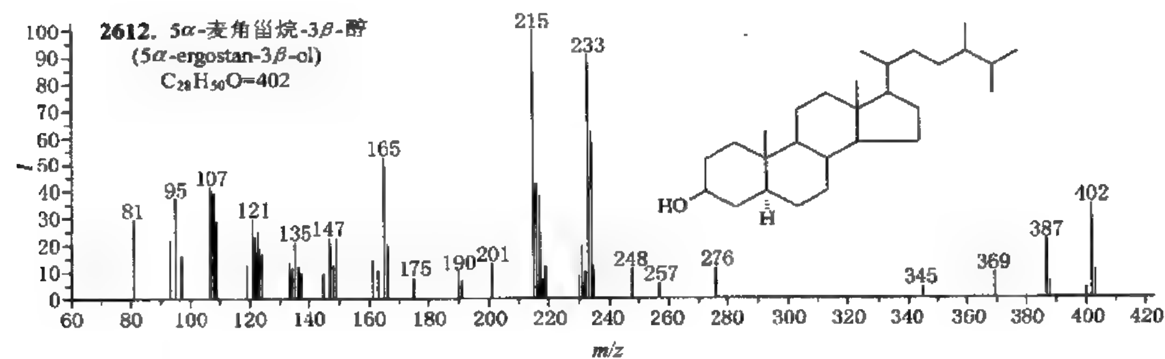



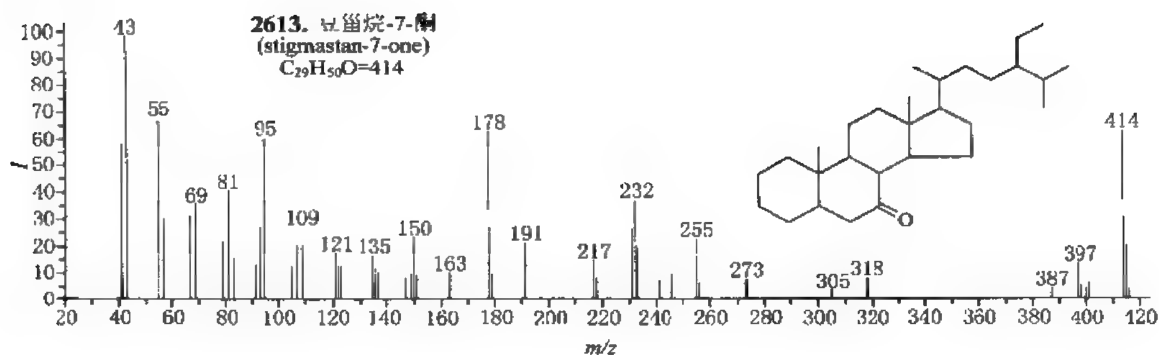




2609. 5α-胆甾烷-3β-醇
(5α-cholesten-3β-ol)
$C_{27}H_{48}O$=388
HO
H
m/z
I


2610. 5β-胆甾烷-3α-醇
(5β-cholesten-3α-ol)
$C_{27}H_{48}O$=388
HO
H
m/z
I

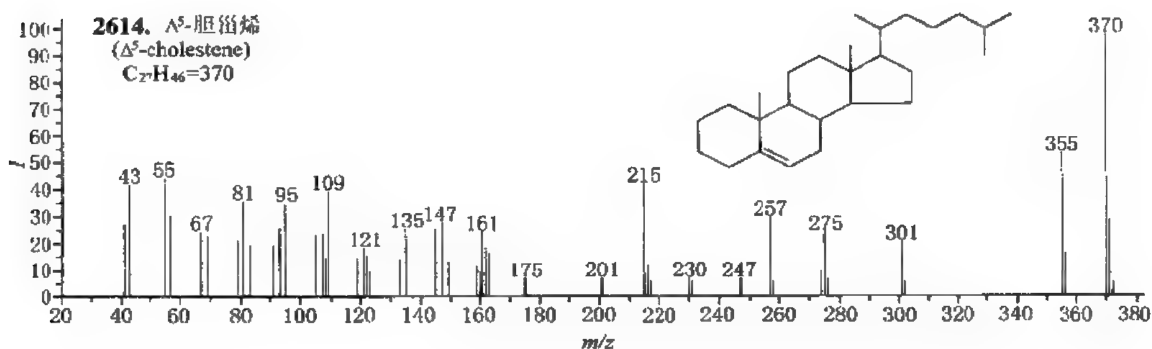

2611. 豆甾烷
(stigmastane)
$C_{29}H_{52}$=400
m/z
I

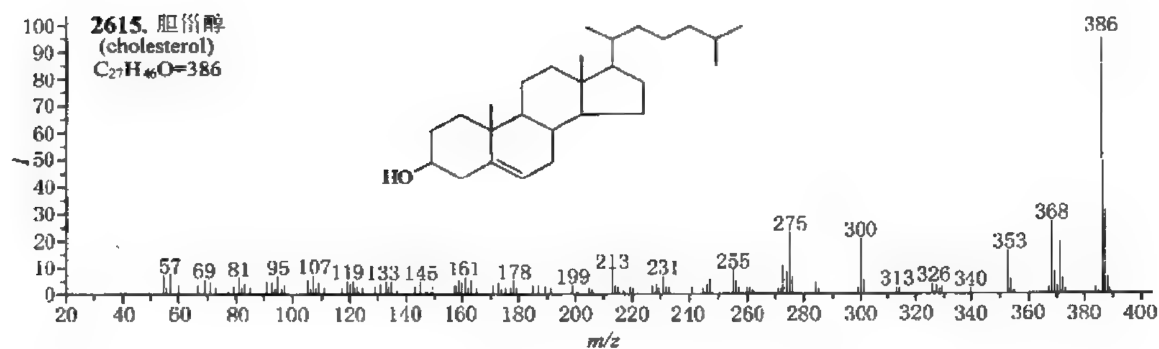

2612. 5α-麦角甾烷-3β-醇
(5α-ergostan-3β-ol)
$C_{28}H_{50}O$=402
HO
H
m/z
I

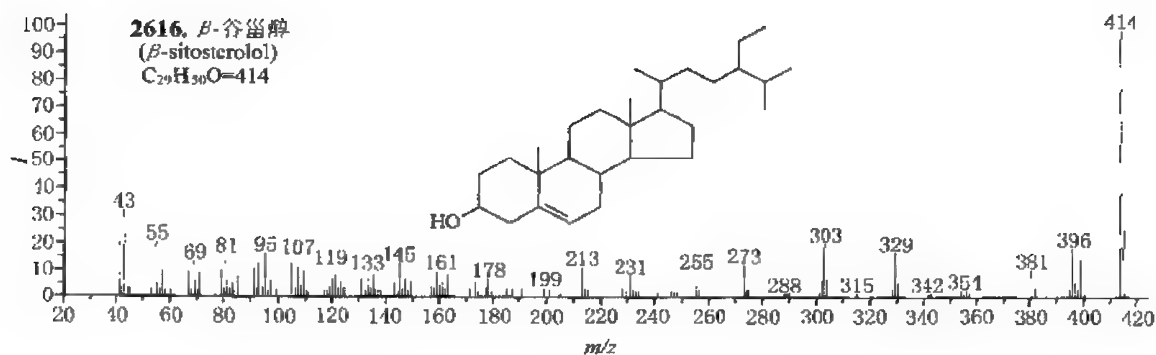



## 二、$\triangle^5$-甾烯类

这类化合物（2614～2616）的上述离子移位到 $m/z$ 216 和 $m/z$ 215，$C_3$ 有羟基取代者虽然移到 $m/z$ 232 和 $m/z$ 231，但大多太弱，以致只能看到 $m/z$ 231 的小峰。这类化合物失去侧链的离子多数较强。

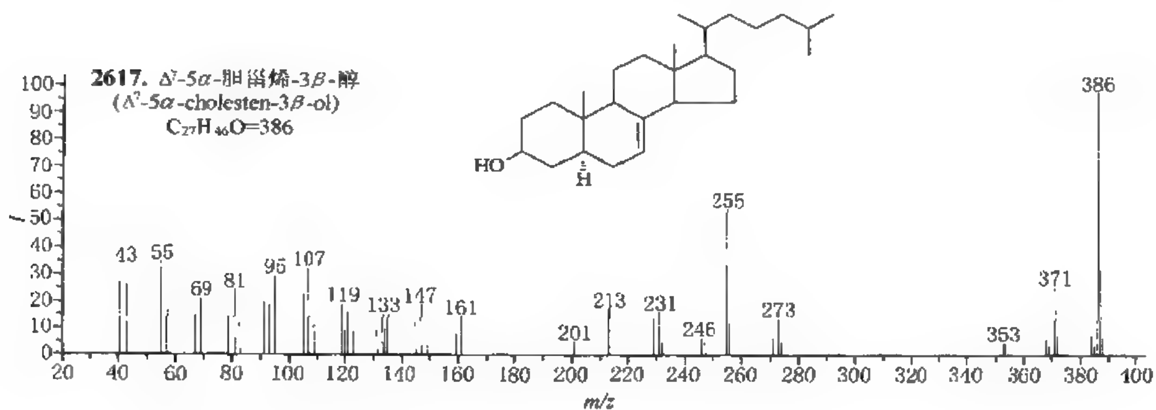


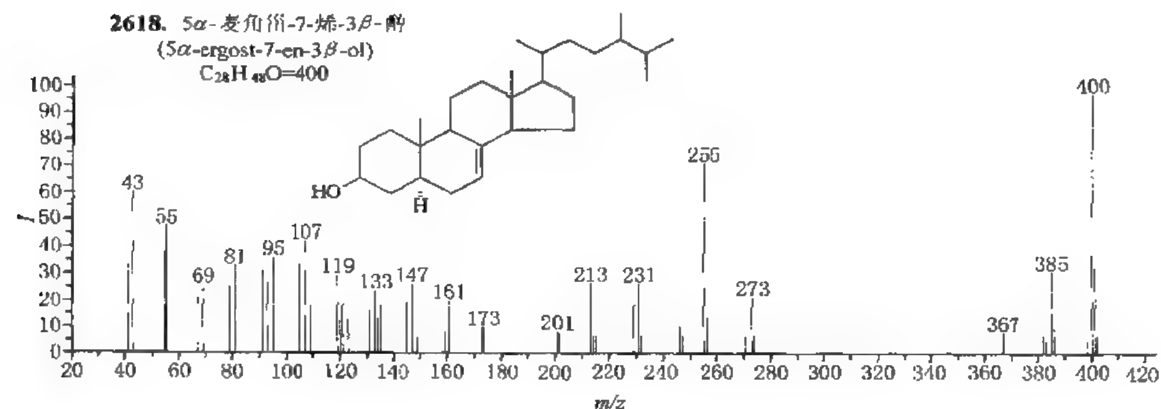






## 三、$\triangle^7$-3-羟基甾醇类

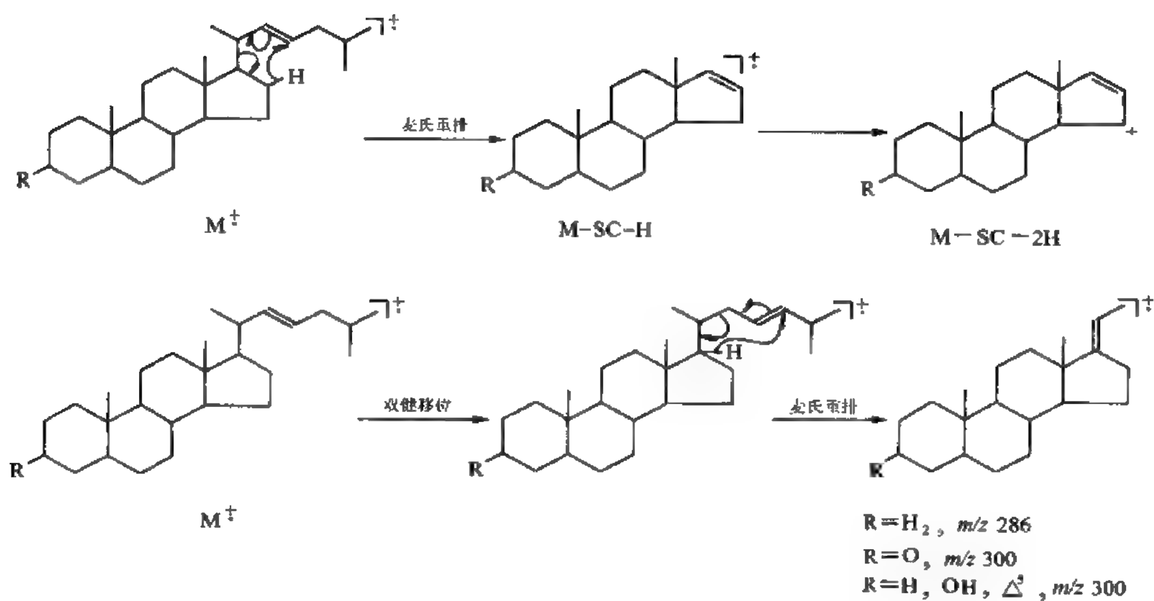
$\triangle^7$-3-羟基甾醇类（2617，2618）的 M－SC（侧链）和 M－SC－$H_2O$ 离子较强。

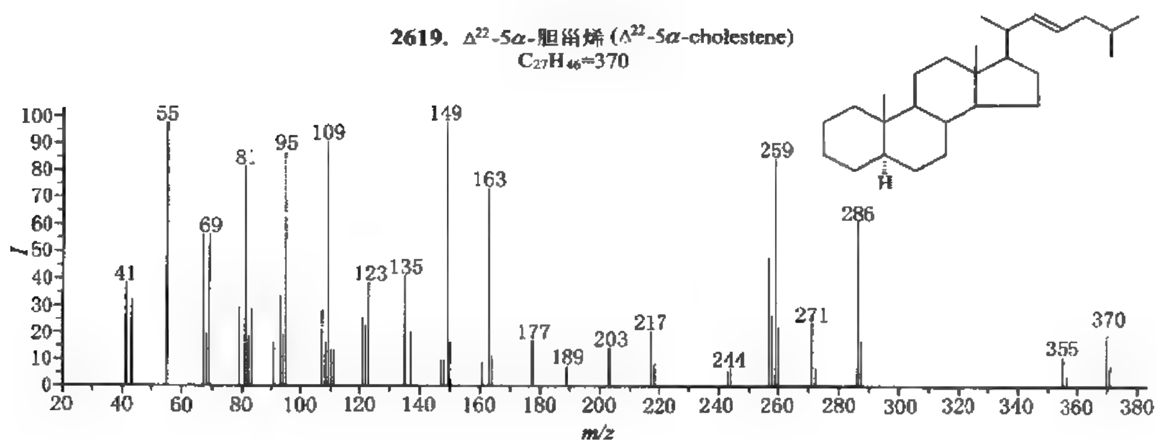


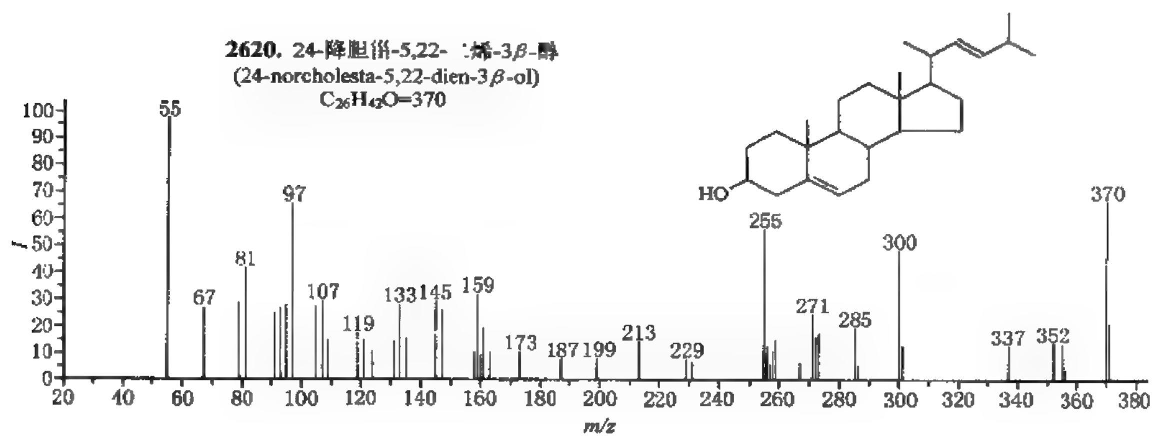

## 四、$\triangle^{22}$-甾烯类

这类化合物（2619～2625）都有M－SC，M－SC－H，M－SC－2H 和 M－SC－$H_2O$ 离子。M－SC－H 离子是 $C_{22}$双键直接进行麦氏重排的产物。另一特征离子来自 $C_{22}$双键先移到 $C_{23}$和 $C_{24}$之间，然后进行麦氏重排产生的：

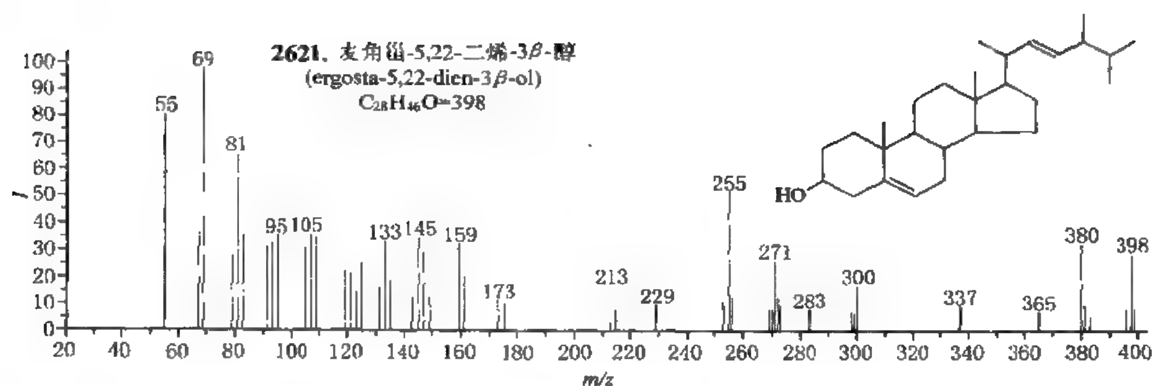


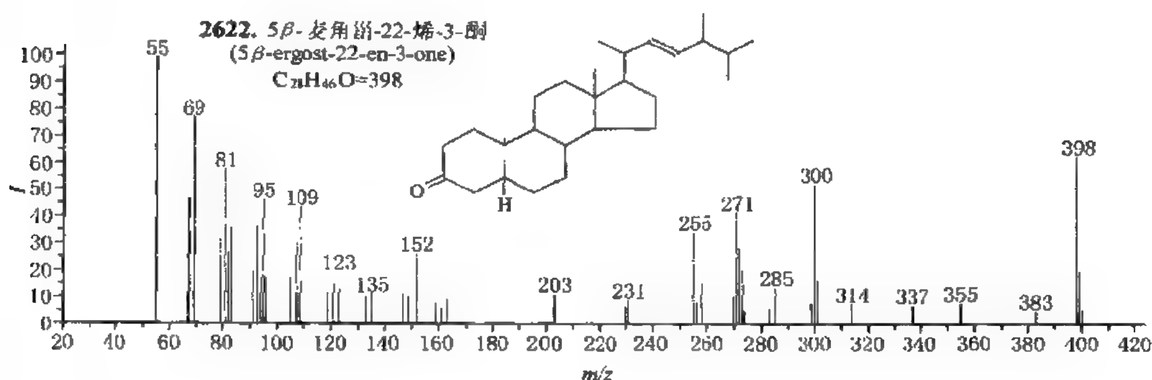



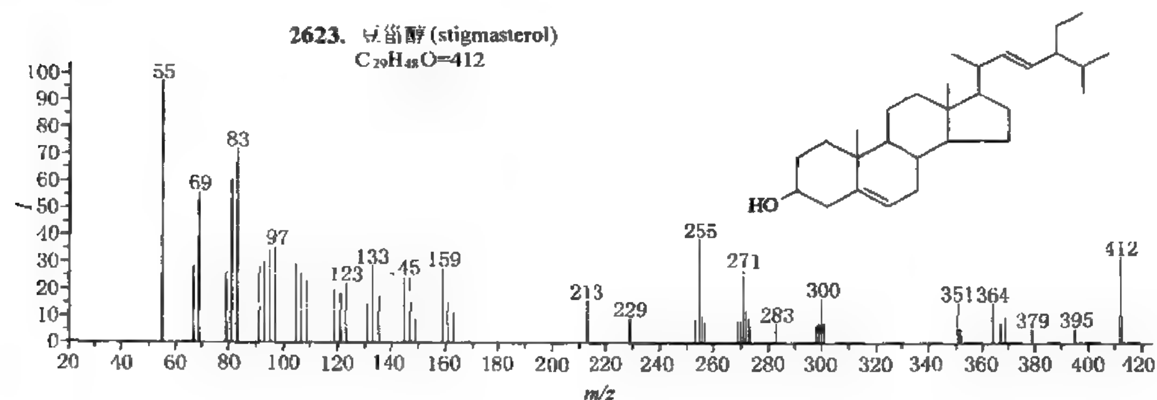

**2619.** $\Delta^{22}$-5$\alpha$-胆甾烯 ($\Delta^{22}$-5$\alpha$-cholestene)
$C_{27}H_{46}$=370

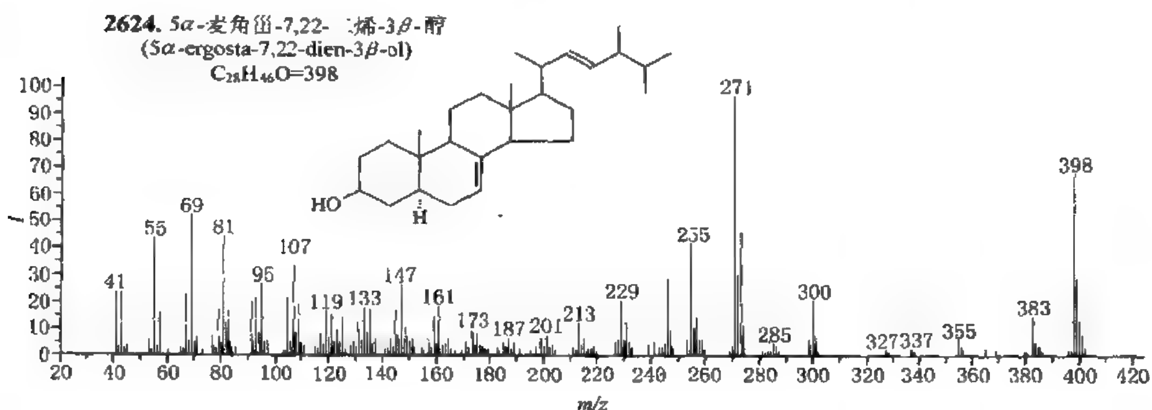


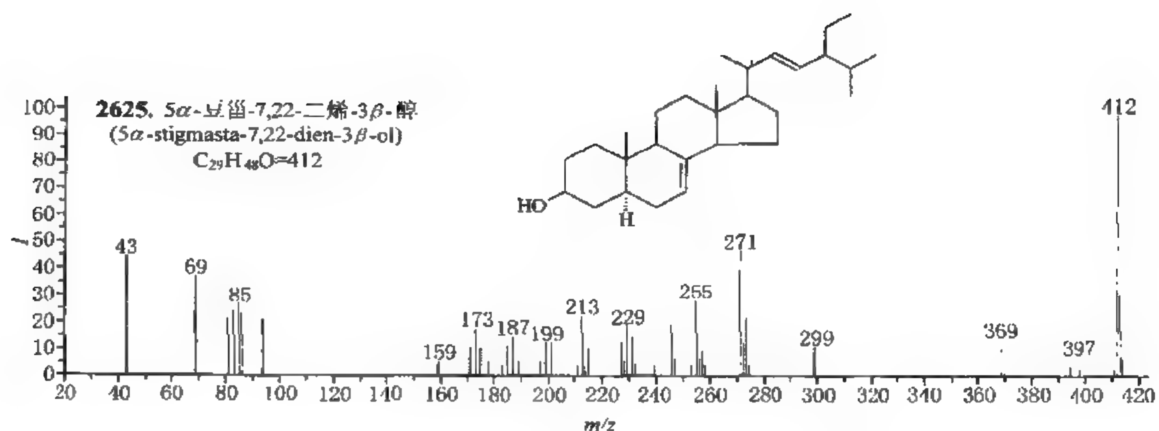

**2620.** 24-降胆甾-5,22-二烯-3$\beta$-醇
(24-norcholesta-5,22-dien-3$\beta$-ol)
$C_{26}H_{42}O$=370


2621. 麦角甾-5,22-二烯-3β-醇
(ergosta-5,22-dien-3β-ol)
$C_{28}H_{46}O$=398


2622. 5β-麦角甾-22-烯-3-酮
(5β-ergost-22-en-3-one)
$C_{28}H_{46}O$=398

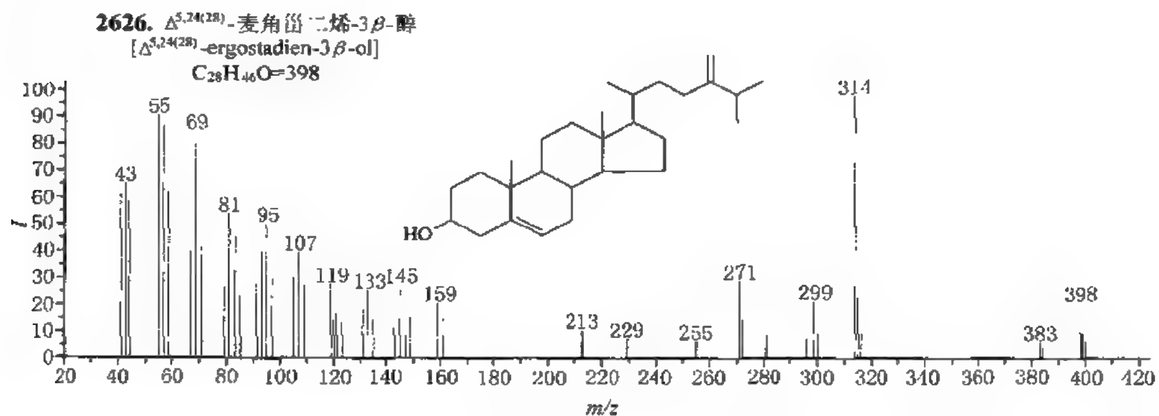

2623. 豆甾醇 (stigmasterol)
$C_{29}H_{48}O$=412

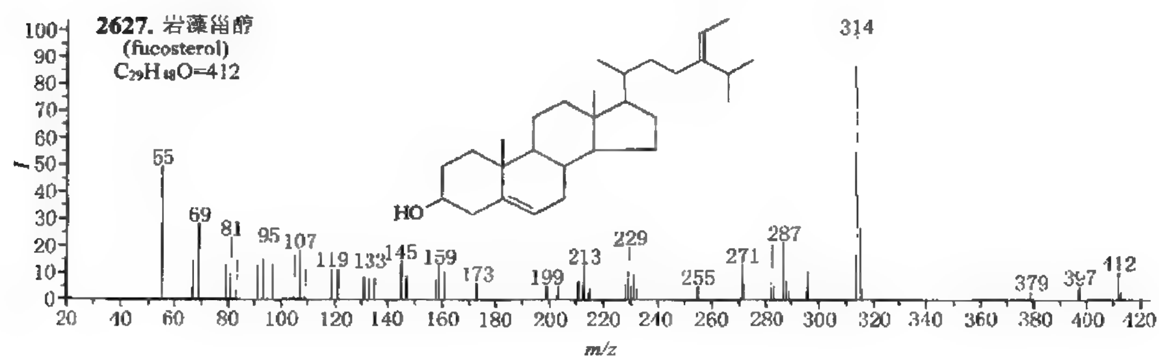

2624. 5α-麦角甾-7,22-二烯-3β-醇
(5α-ergosta-7,22-dien-3β-ol)
$C_{28}H_{46}O$=398




## 五、△24(28)-甾烯类

这类化合物（2626，2627）的侧链双键可直接进行麦氏重排裂解失去部分侧链得基峰 $m/z$ 314。

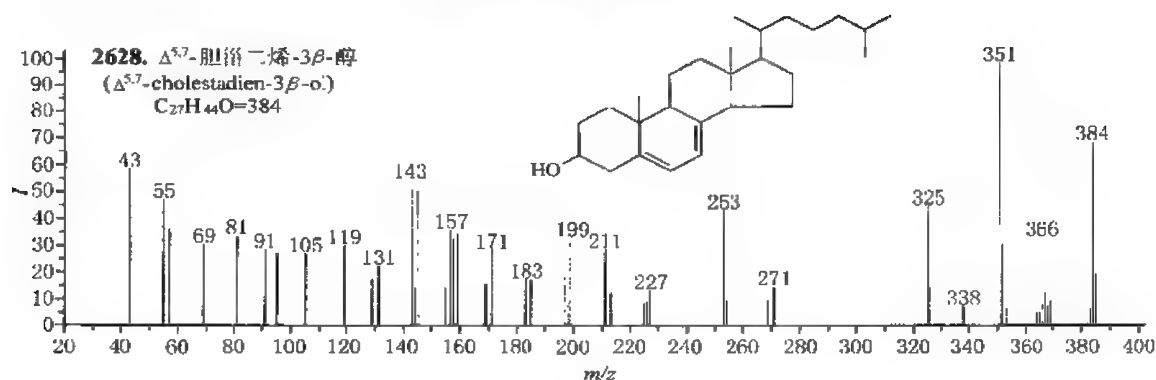


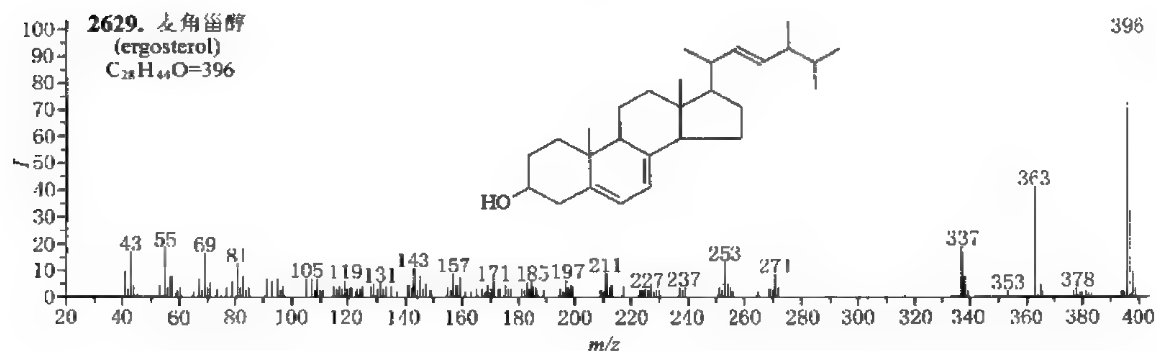




## 六、△5,7-甾二烯类

这类化合物（2628，2629）有两组重要离子，即 $M-H_2O$，$M-H_2O-CH_3$ 和 $M-SC$，

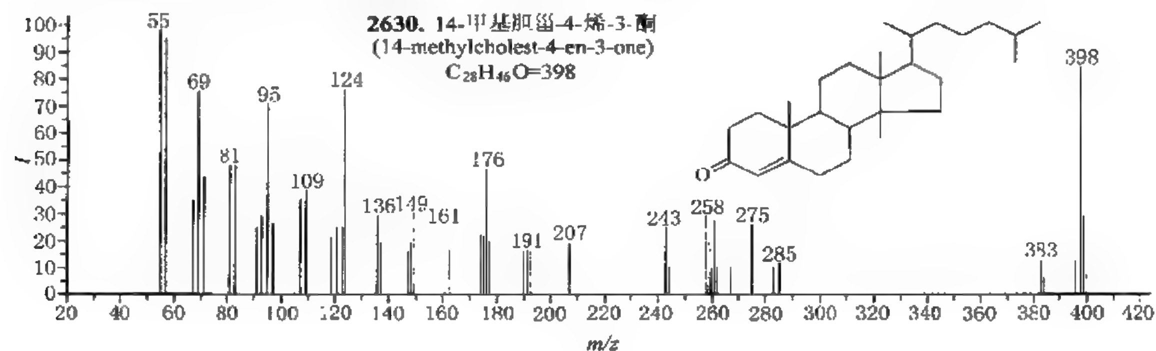
$M-SC-H_2O$，另有一离子 $M-59$，裂解机制尚不清楚。




## 七、$\Delta^4$-3-酮类

这类化合物（2630）仍有强峰 $m/z$124，已于前述。

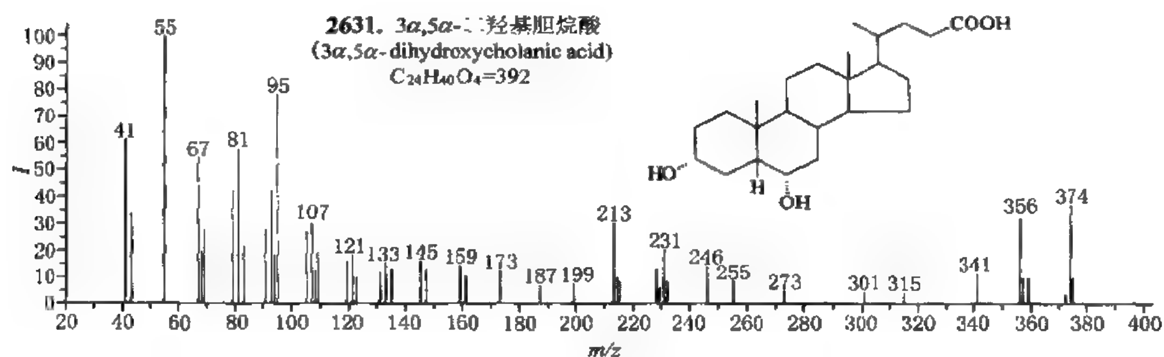


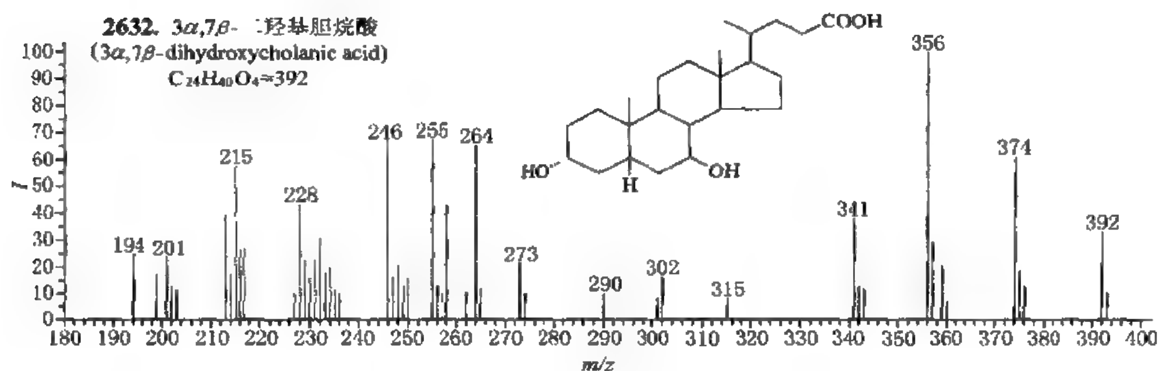

# 第七节　胆　酸　类

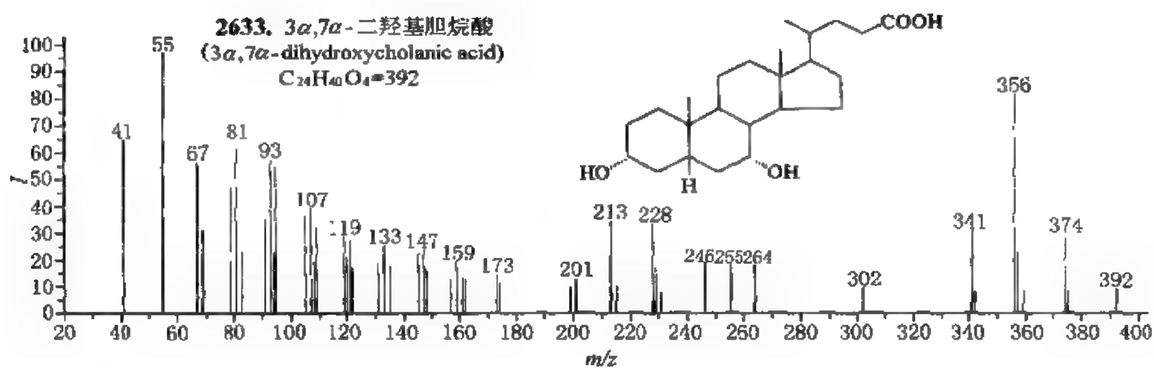
（1）$C_3$、$C_6$ 或 $C_3$、$C_7$ 二羟基胆酸类（2631～2633）主要裂解途径是 $M-H_2O-H_2O-SC-C_3H_5$（或 $C_3H_6$），另有 3 个离子 $m/z$ 264、246 和 $m/z$ 228，离子 $m/z$ 264 是分子离子失去侧链和 $C_{16}$、$C_{17}$，再依次失去两分子水即得后两者。

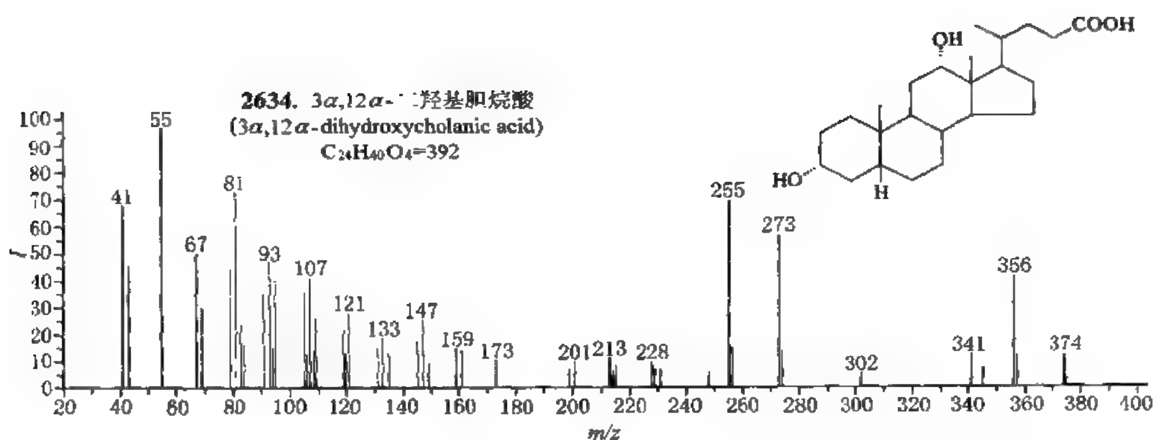
（2）$C_3$、$C_{12}$二羟基胆酸类（2634，2635）的主要裂解途径是 $M-H_2O-SC-H_2O$。

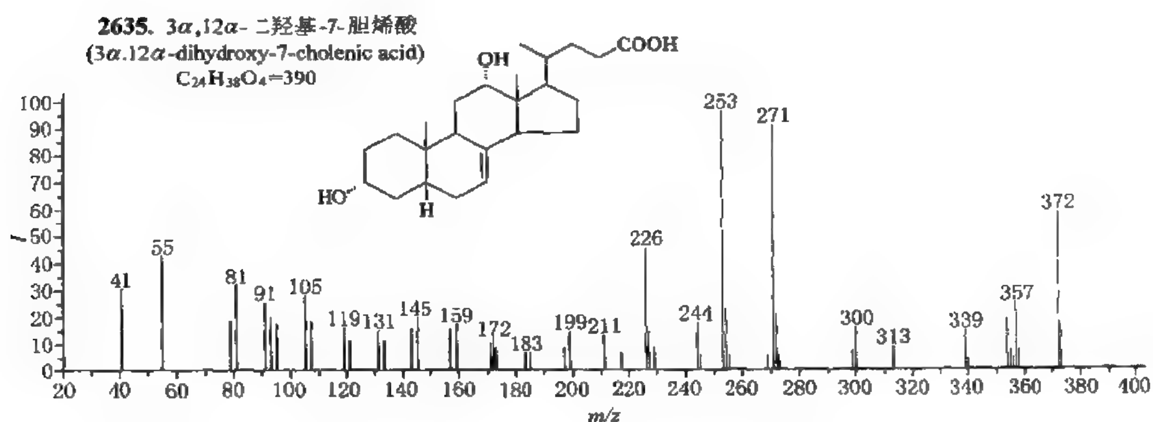
(3) $C_3$、$C_7$、$C_{12}$二羟基胆酸类（2636）的主要裂解途径是 $M-H_2O-H_2O-SC$ 和 $M-H_2O-H_2O-SC-H_2O$。

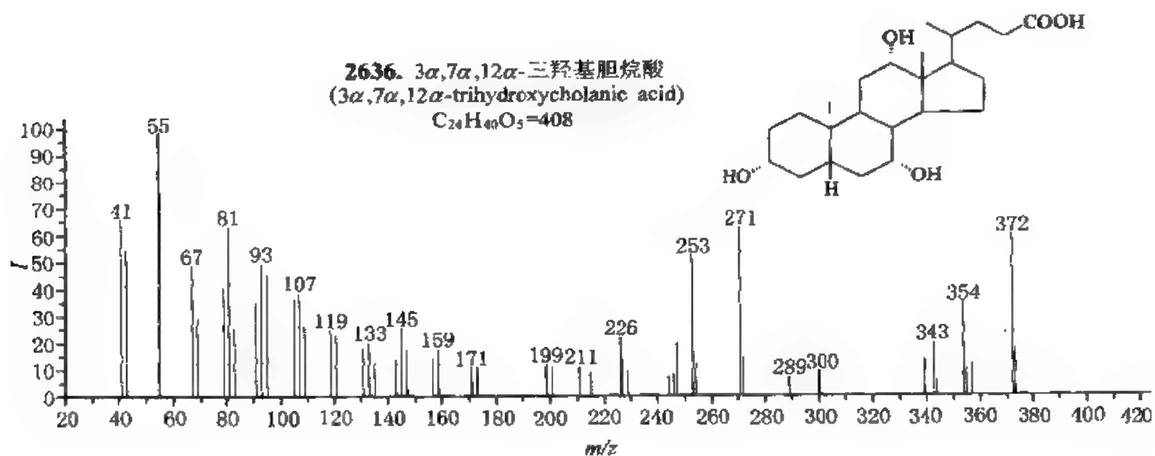



**2634.** 3α,12α-二羟基胆烷酸
(3α,12α-dihydroxycholanic acid)
$C_{24}H_{40}O_4$=392
OH
COOH
HO
H
41 55 67 81 93 107 121 133 147 159 173 201 213 228 255 273 302 341 356 374
I
m/z


**2635.** 3α,12α-二羟基-7-胆烯酸
(3α,12α-dihydroxy-7-cholenic acid)
$C_{24}H_{38}O_4$=390
OH
COOH
HO
H
41 55 81 91 105 119 131 145 159 172 183 199 211 226 244 253 271 300 313 339 357 372
I
m/z

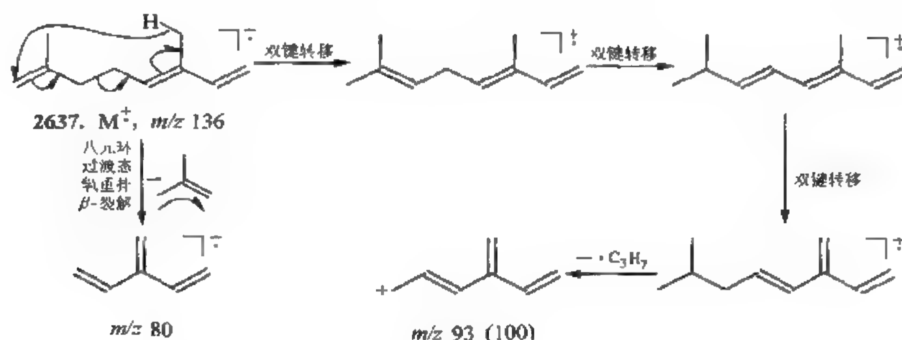

**2636.** 3α,7α,12α-三羟基胆烷酸
(3α,7α,12α-trihydroxycholanic acid)
$C_{24}H_{40}O_5$=408
OH
COOH
HO
OH
H
41 55 67 81 93 107 119 133 145 159 171 199 211 226 253 271 289 300 343 354 372
I
m/z

# 第二十一章　萜类化合物

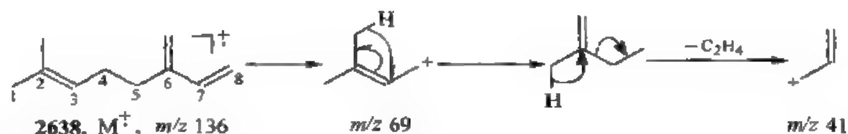
## 第一节　单　萜　类

### 一、无环单萜类

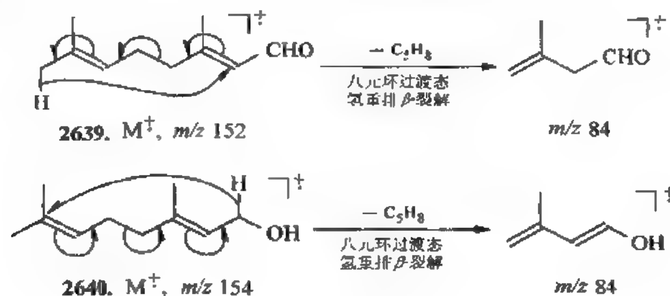
（1）反式罗勒烯（2637）的基峰是离子 $m/z$ 93，这是分子离子的 1,2-双键向分子内部重排转移后失去 $C_3H_7$ 的产物。另有一离子 $m/z$ 80，是个偶数质量的离子（偶数质量的离子总是要引起人们的注意），可用八元环过渡态氢重排 $\beta$-裂解未解释：




（2）月桂烯（2638）、香橙醛（2639）、香橙醇（2640）、异拢牛儿醇（2641）、$\gamma$-异拢牛儿醇（2642）、香茅醛（2643）和香茅醇（2644）的离子 $m/z$ 69 和 $m/z$ 41 很强，前者包括 $C_1$～$C_4$ 及 1 个取代甲基，为直接烯丙裂解的产物，后者来自前者重排失去乙烯，从化合物 2638 为例：

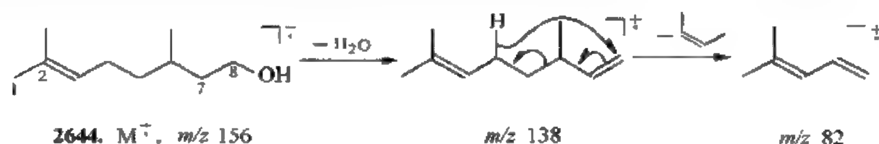



（3）香橙醛（2639）和香橙醇（2640）中的离子 $m/z$ 84 都来自八元环过渡态氢重排 $\beta$-裂解，但前者的氢是由左向右转移的，后者的氢是由右向左转移的：

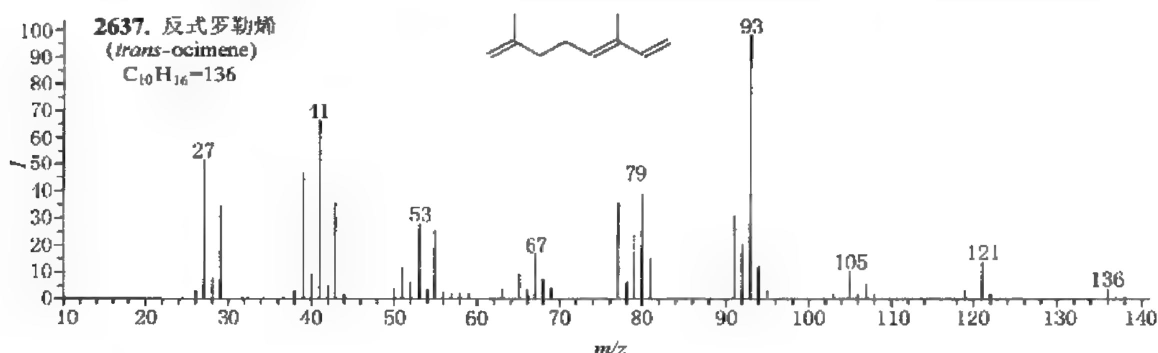


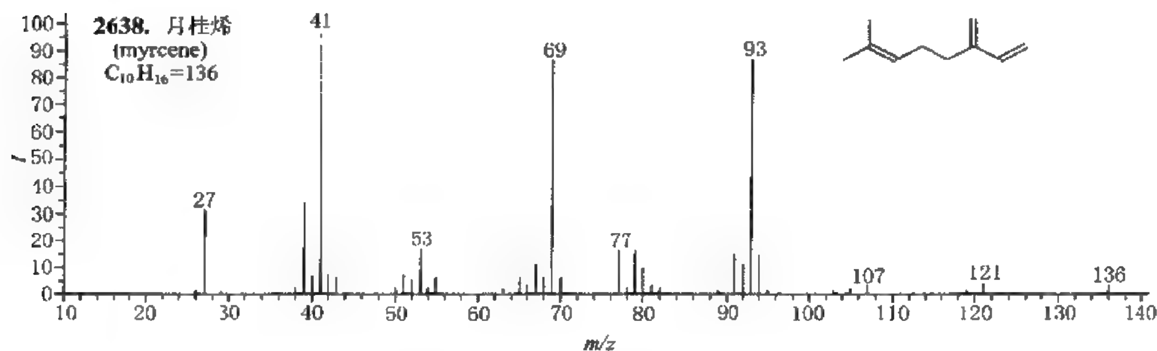
（4）异胧牛儿醇（2641）和γ-异胧牛儿醇（2642），结构上差别不大，但质谱差别很大，前者有 M－$CH_2CH_2OH$ 离子为其特征，后者则没有什么特征离子，差别的原因尚不清楚。

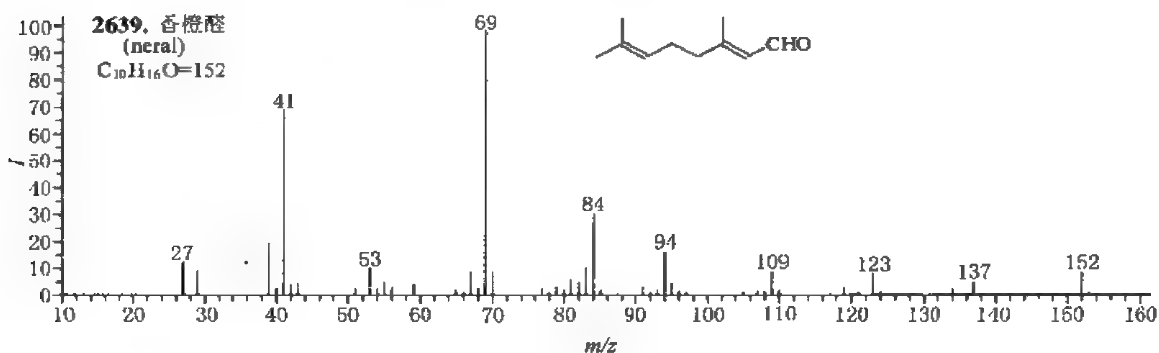
（5）香茅醛（2643）和香茅醇（2644）都有几个偶数质量的离子，前者有离子$m/z$ 110（M－44），84（M－70）和 56（M－70－CO）。离子$m/z$ 110来自醛羰基的麦氏重排裂解，$m/z$ 84 来自 $C_2$、$C_3$ 双键的麦氏重排裂解，然后失去一氧化碳得离子$m/z$ 56；后者的离子$m/z$ 82来自 M－$H_2O$ 离子 $m/z$ 138 形成 $C_7$、$C_8$ 双键后进行麦氏重排失去 $C_4H_8$ 后产生：

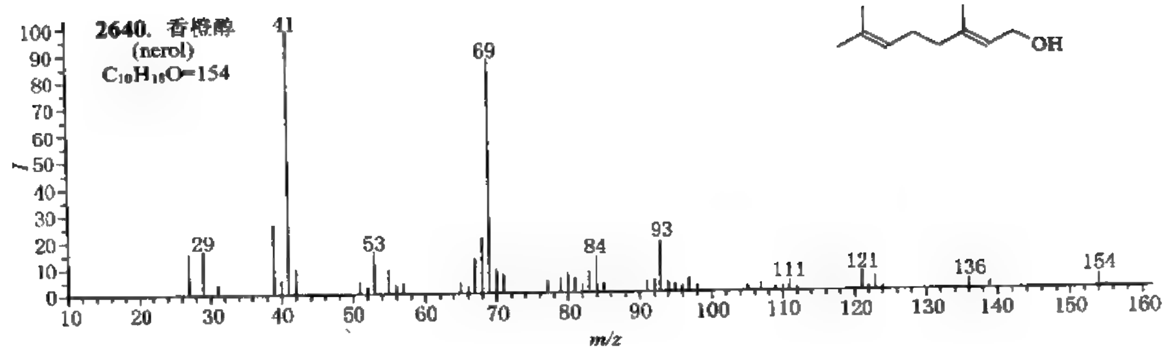


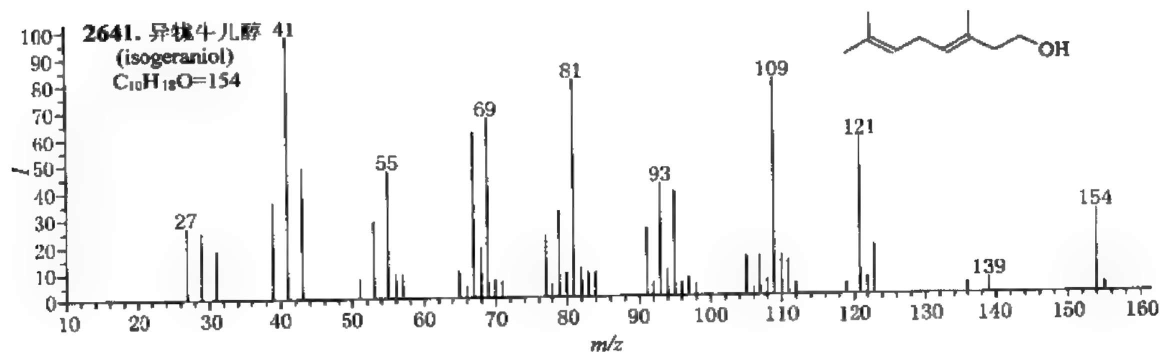

（6）芳樟醇（2645）的离子 $m/z$ 71 为基峰，这是羟基的α-裂解、双键的烯丙裂解及多分支裂解的产物，这个离子含有 $C_6$、$C_7$、$C_8$ 及其羟基和甲基取代基。

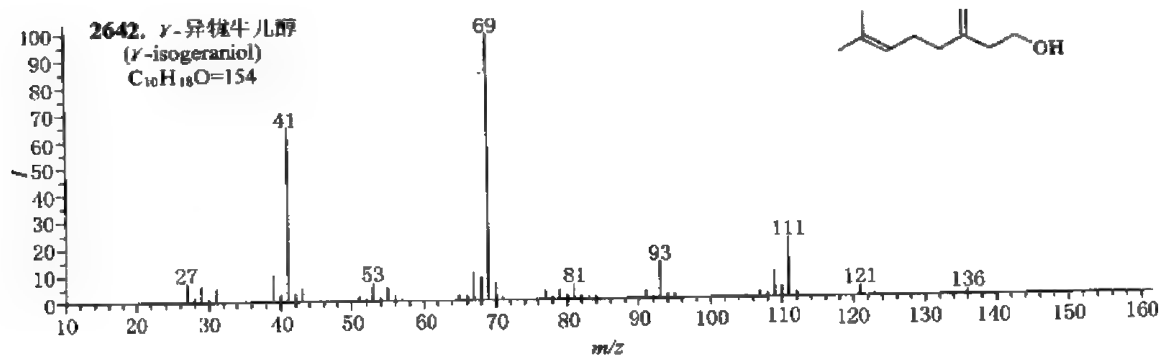


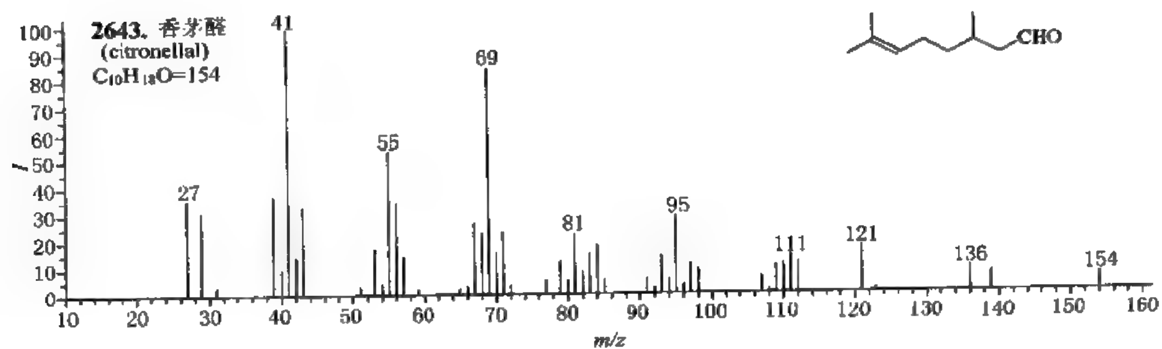



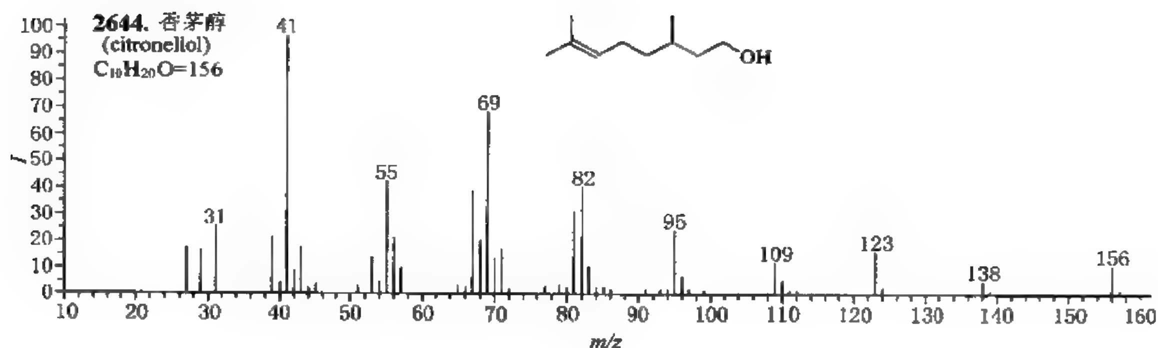



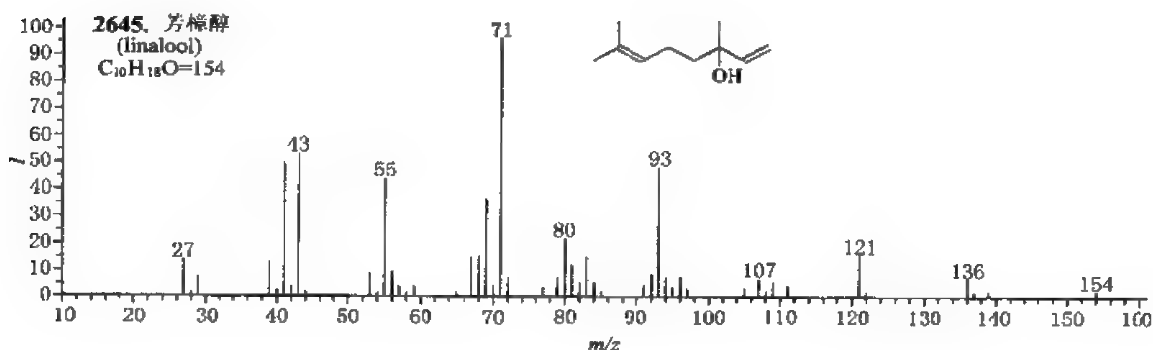

2640. 香橙醇
(nerol)
$C_{10}H_{18}O$=154
OH
41
69
29
53
84
93
111
121
136
154
I
m/z


2641. 异栊牛儿醇
(isogeraniol)
$C_{10}H_{18}O$=154
OH
41
81
109
69
121
55
93
27
154
139
I
m/z


2642. γ-异栊牛儿醇
(γ-isogeraniol)
$C_{10}H_{18}O$=154
OH
69
41
111
93
27
53
81
121
136
I
m/z


2643. 香茅醛
(citronellal)
$C_{10}H_{18}O$=154
CHO
41
69
55
27
95
81
121
111
136
154
I
m/z



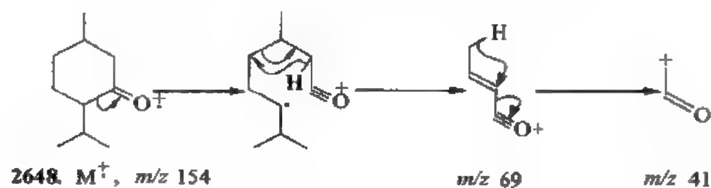




## 二、单环单萜类

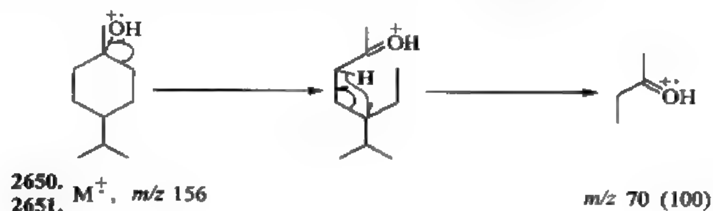
1. 薄荷烷类

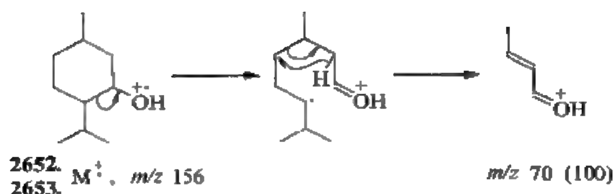
薄荷烷（2646）类的主要裂解是 $M-C_3H_7-H$ 和 $M-C_3H_7-C_3H_6$。

薄荷酮类（2647～2649）的裂解是 $M-C_3H_7$ 或 $M-CH_2CO$，离子 $m/z$ 69 可能具有 $CH_3CH{=}CHC{\equiv}O^+$ 的结构，再失一氧化碳即得离子 $m/z$ 41，例：



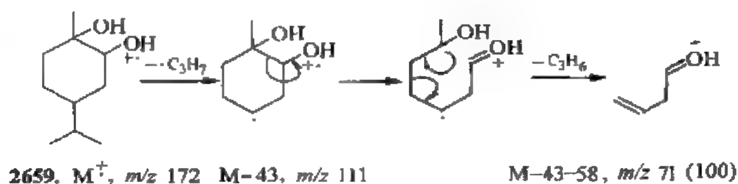

$C_1$ 或 $C_3$ 薄荷单元醇类（2650～2653）除了 $M-CH_3$，$M-H_2O$，$M-CH_3-H_2O$ 等离子外，都有离子 $m/z$ 95、81 和 $m/z$ 71，离子 $m/z$ 95 可解释为 $M-H_2O-C_3H_7$，$m/z$ 81 可解释为 $M-H_2O-CH_3-C_3H_6$，离子 $m/z$ 71 为 $C_4H_7O$，产生方式可能为：



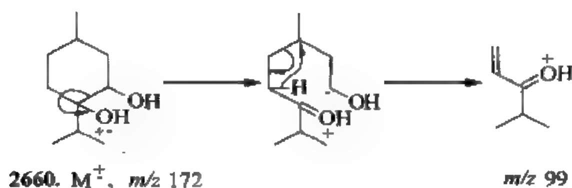



薄荷烷-4-醇（2654）很易失去异丙基，因为$C_4$、$C_8$键是非常活泼的化学键，再进一步裂解才是M−43失水。薄荷烷-7-醇（2655）的主要裂解是$M-H-C_3H_7$，薄荷烷-8-醇（2656）只有一个强峰$m/z$ 59，这是个羟异丙基离子。两个薄荷烷-9-醇（2657和2658）有一特征离子$m/z$ 96，它来自$M-CH_3\dot{C}HCH_2OH$失氢，若再失氢又得离子$m/z$ 95。

$C_1$、$C_2$薄荷二元醇（2659）的主要离子是$M-C_3H_7$和$M-C_3H_7-C_3H_6O$，失去的$C_3H_6O$具有丙酮结构，包括了$C_1$，$C_6$和$C_7$：




$C_3$、$C_4$薄荷二醇（2660）的主要裂解是$M-C_3H_7$和$M-C_4H_9O$，后者的产生过程可能是：

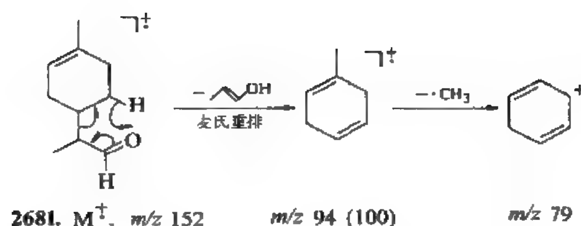



2. 薄荷单烯类

薄荷单烯类（2661～2665）的$M-C_3H_7$离子都很强，双键在环内有适当位置时，可进行RDA裂解，有的则进行双键向环内转移后进行RDA裂解。

薄荷单烯醇类（2666～2680）的裂解取决于双键和羟基的位置，具有$C_1$、$C_2$和$C_1$、$C_6$双键的化合物易进行六元环的RDA裂解，生成的离子大多含有羟基（图2666～2670）。化合物2669因而形成羟异丙基离子$m/z$ 59，所以RDA裂解只能生成离子$m/z$ 68。具有羟甲基的化合物（图2671～2676）都有强度不大的$M-CH_2OH$离子，要区别羟基究竟是在$C_7$还是在$C_9$上，后者有$M-CH_3CHCH_2OH$或$M-CH_2{=}\dot{C}CH_2OH$离子，即失去$C_8$、$C_9$、$C_{10}$和羟基；前者则没有这样的离子。羟基在$C_1$位时，离子$m/z$ 71是基峰，这个离子的结构在上述的化合物2650和2651中已经见到。羟基在$C_2$或$C_3$、双键在$C_8$、$C_9$之间的化合物，没有特征性裂解，许多离子的产生多经过重排（图2679，2680）。

薄荷单烯醛酮类（2681～2688）与薄荷单烯醇类2666～2680的情形相似，1-薄荷烯-9-醛（2681）的主要裂解是醛羰基的麦氏重排裂解，而不是环已烯的RDA裂解：



2681. M$^{+\cdot}$, $m/z$ 152　　$m/z$ 94 (100)　　$m/z$ 79

辣薄荷酮（2682）的两个重要离子是 $M-C_3H_6$ 和 $M-C_5H_{10}$，前者是失去异丙基但要转移 1 个氢原子，后者为 RDA 裂解失去异戊烯。香芹烯酮（2683）和薄荷-4-烯-3-酮（2684）都是 RDA 裂解失去丙烯，得基峰 $m/z$ 110，然后失去甲基产生离子 $m/z$ 95，两者的区别仅在于后者的 $M-CH_3$ 离子更强些。其他化合物（2685～2689）都没有甚么有意义的裂解。

3. 薄荷二烯类

这类化合物（2690～2697）除柠檬烯（2690）能进行 RDA 裂解生成基峰 $m/z$ 68 外，其他化合物基本上没有特征性裂解，主要离子都是失去或重排失去异丙基得离子 $m/z$ 93，只是 α-松油烯（2691）的 $M-CH_3$ 离子是基峰，这是由于烯丙裂解所致。

薄荷二烯醛酮类（2698～2701）有 $C_1$、$C_2$ 或 $C_1$、$C_6$ 双键者一般都能进行 RDA 裂解失去 $C_5H_8$，生成离子 $m/z$ 82，然后再失一氧化碳得离子 $m/z$ 54。紫苏醛（2700）的 RDA 裂解则生成基峰 $m/z$ 68（$C_5H_8$），化合物 2701 因另外双键的影响，这些离子较弱。

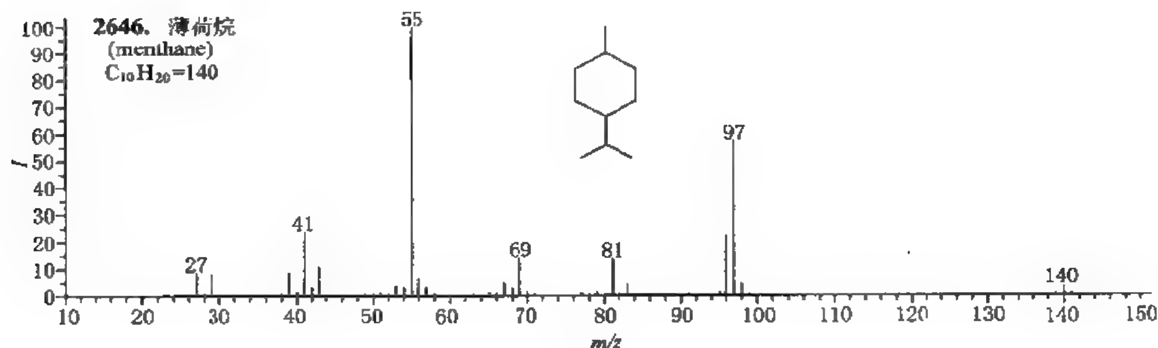
薄荷二烯醇类（2702～2710）的情形同上，失去 $C_5H_8$ 后生成的离子是 $m/z$ 84，但 $C_7$ 羟基者（2704）生成的是离子 $m/z$ 68。两个双键都在环内、且有 $C_7$ 羟基者，都有弱离子 $M-CH_2OH$，并再失去 $C_3H_6$ 得基峰 $m/z$ 79，其结构与上述化合物 2681 中的 $m/z$ 79 离子的相同或类似。1,8(10)-薄荷二烯-9-醇（2709）没有甚么特征性裂解。

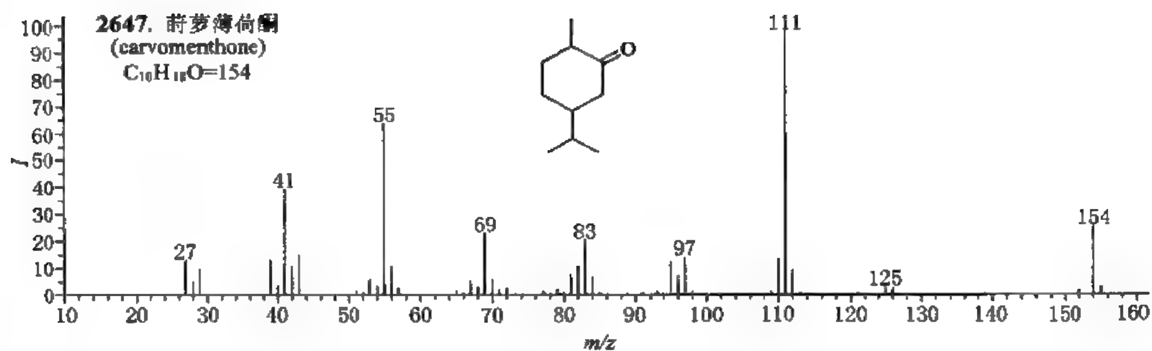
4. 薄荷多烯类

这类化合物（2711～2715）都有一个苯环，因此其裂解是按照芳香化合物的裂解方式进行的，例如都能进行苄基裂解自异丙基上失去甲基，生成很强的 $M-CH_3$ 离子，然后进行其他裂解。

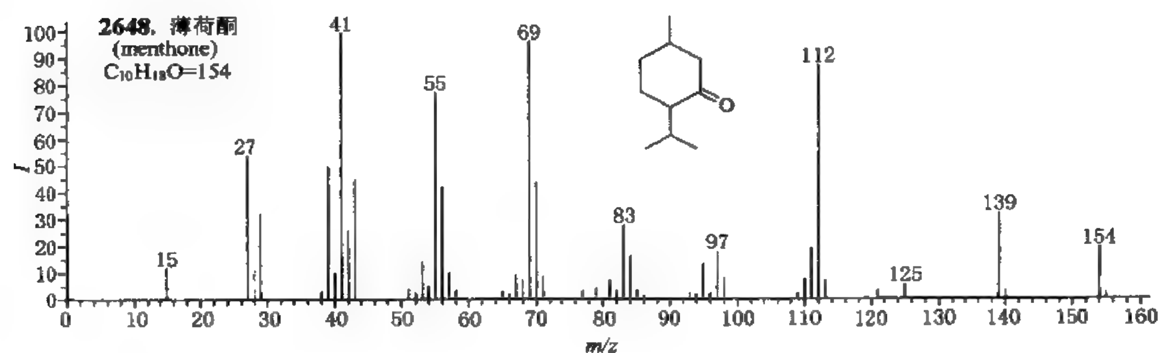
5. 薄荷内醚类

这类化合物只收集到 1,4-桉油精（2716），其主要裂解是失去异丙基。

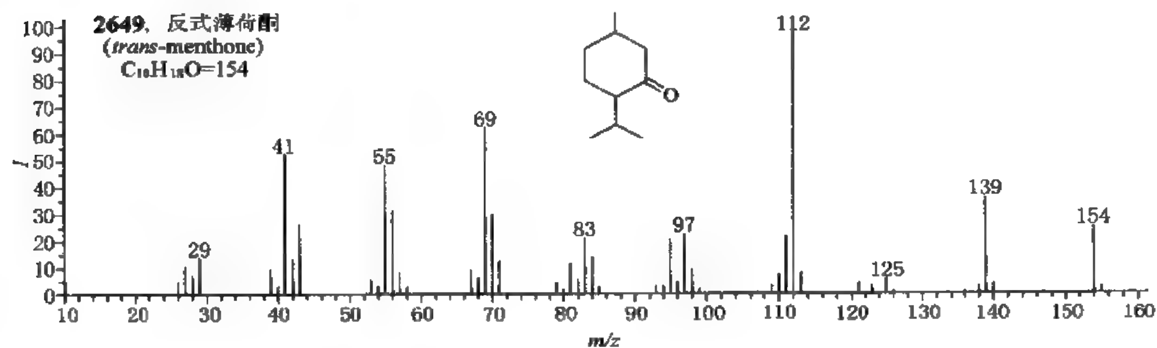




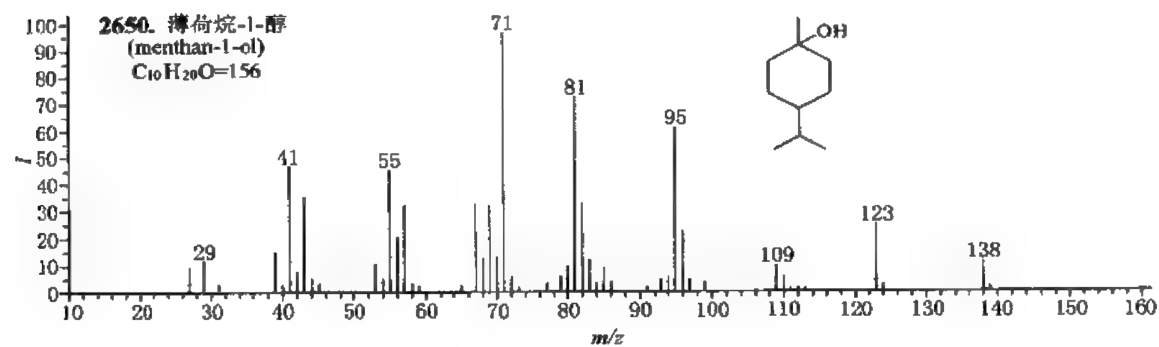
2647. 葑萝薄荷酮
(carvomenthone)
$C_{10}H_{18}O$=154
111
55
41
69
83
97
27
125
154
I
m/z

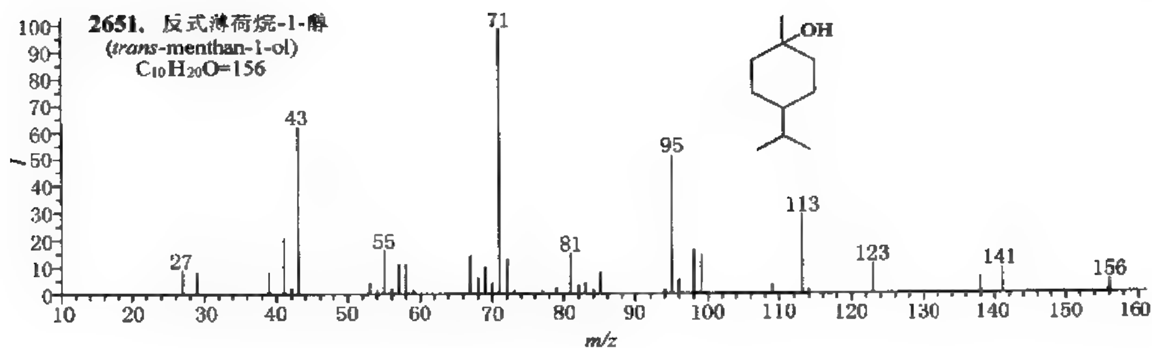
2648. 薄荷酮
(menthone)
$C_{10}H_{18}O$=154
41
69
55
112
27
15
83
97
125
139
154
I
m/z

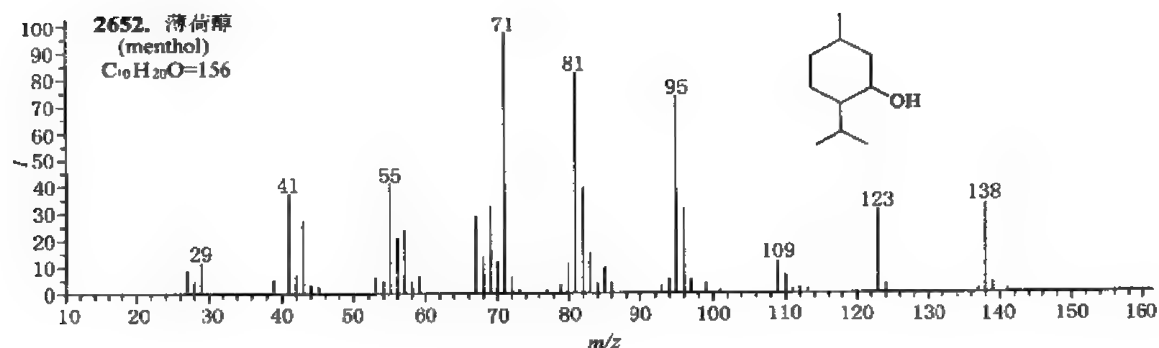



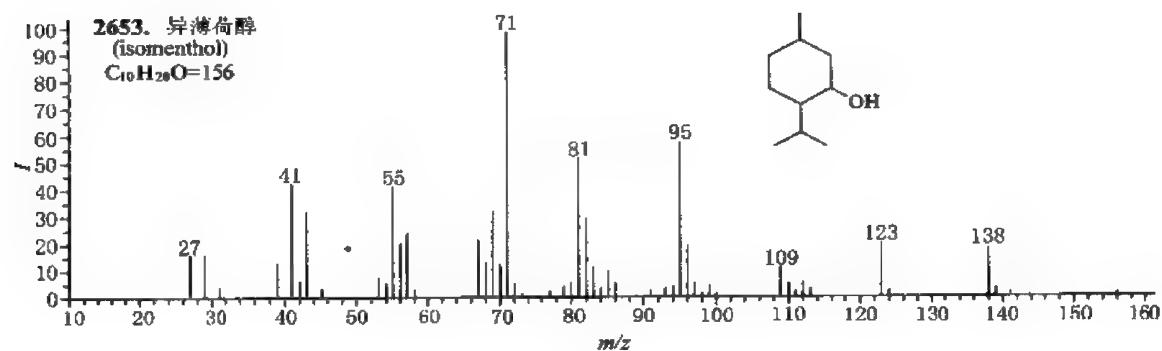
2649. 反式薄荷酮
(*trans*-menthone)
$C_{10}H_{18}O$=154
112
69
41
55
29
83
97
125
139
154
I
m/z

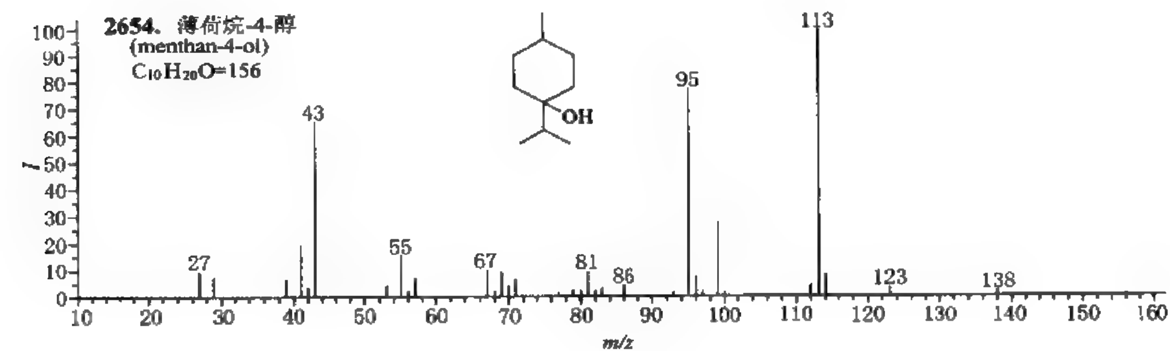



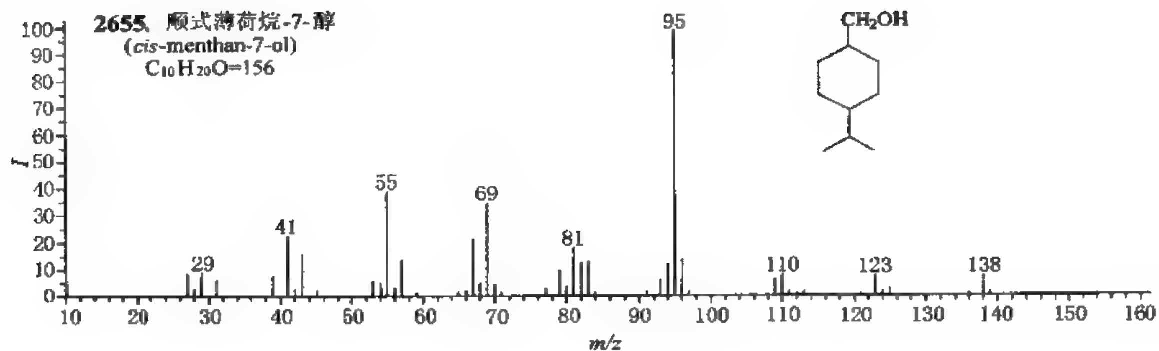
2650. 薄荷烷-1-醇
(menthan-1-ol)
$C_{10}H_{20}O$=156
OH
71
81
95
41
55
29
109
123
138
I
m/z


2651. 反式薄荷烷-1-醇
(trans-menthan-1-ol)
C10H20O=156
OH
71
43
95
113
27
55
81
123
141
156
I
m/z

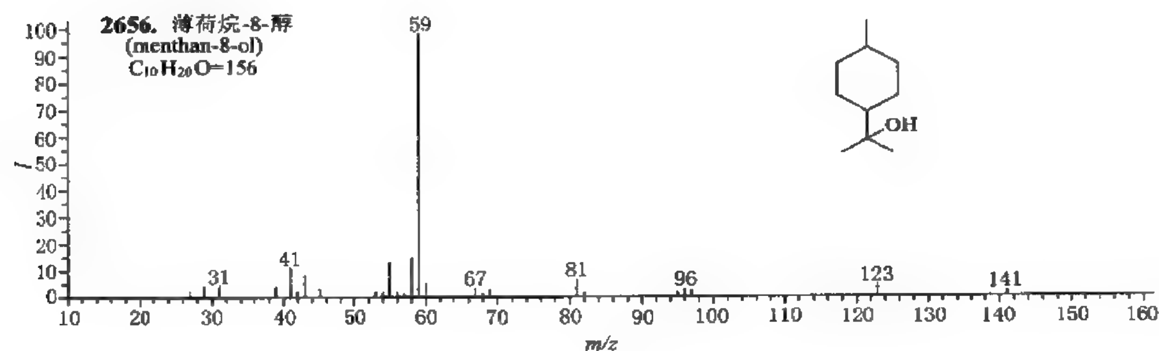

2652. 薄荷醇
(menthol)
C10H20O=156
OH
71
81
95
41
55
29
109
123
138
I
m/z


2653. 异薄荷醇
(isomenthol)
C10H20O=156
OH
71
81
95
41
55
27
109
123
138
I
m/z

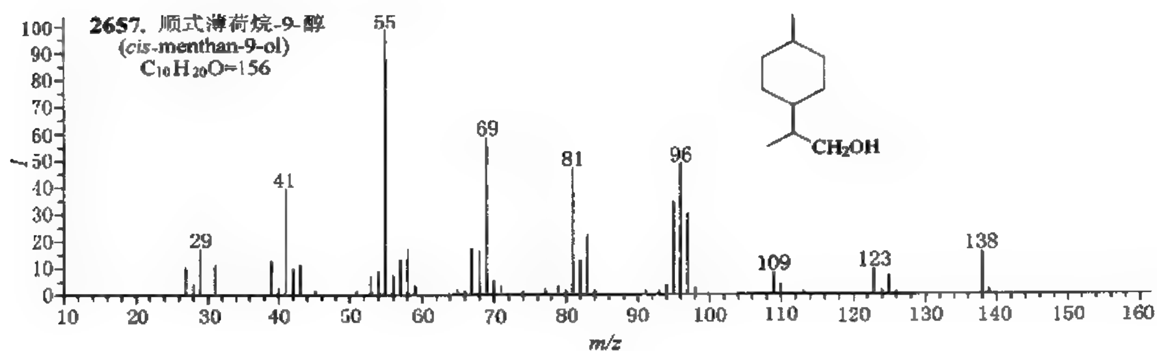

2654. 薄荷烷-4-醇
(menthan-4-ol)
C10H20O=156
OH
113
95
43
27
55
67
81
86
123
138
I
m/z



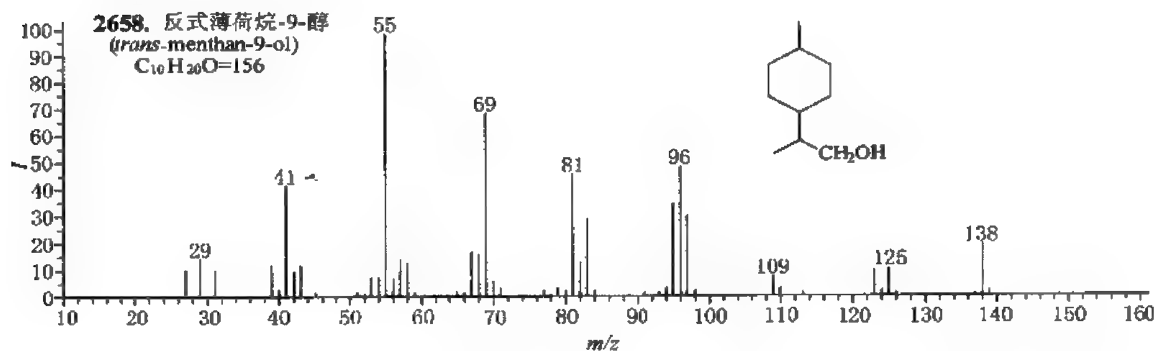
2655. 顺式薄荷烷-7-醇
(*cis*-menthan-7-ol)
$C_{10}H_{20}O$=156
CH₂OH
95
55
69
41
81
29
110
123
138
I
m/z

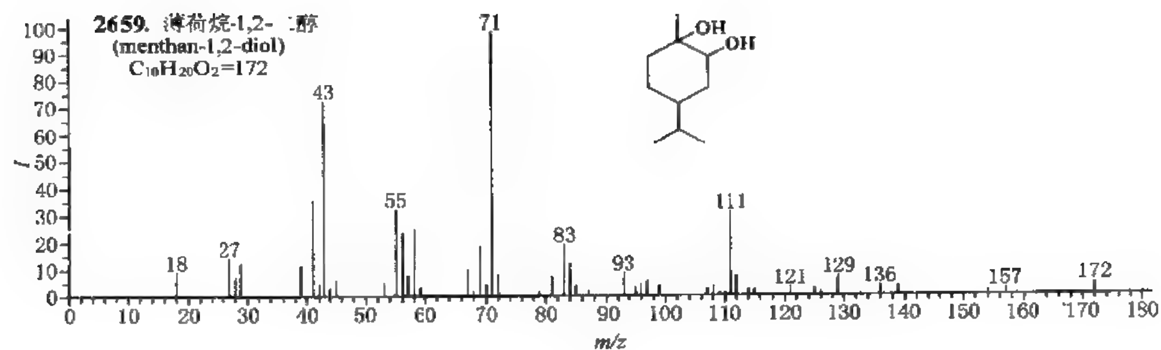
2656. 薄荷烷-8-醇
(menthan-8-ol)
$C_{10}H_{20}O$=156
OH
59
41
31
67
81
96
123
141
I
m/z

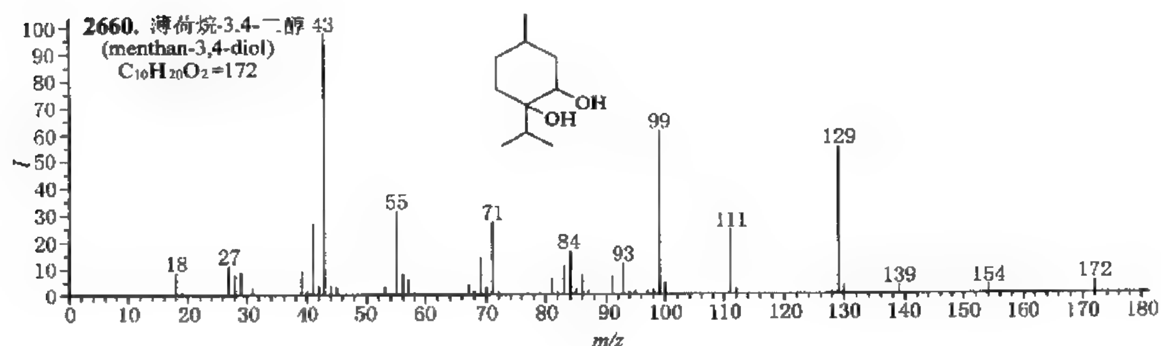



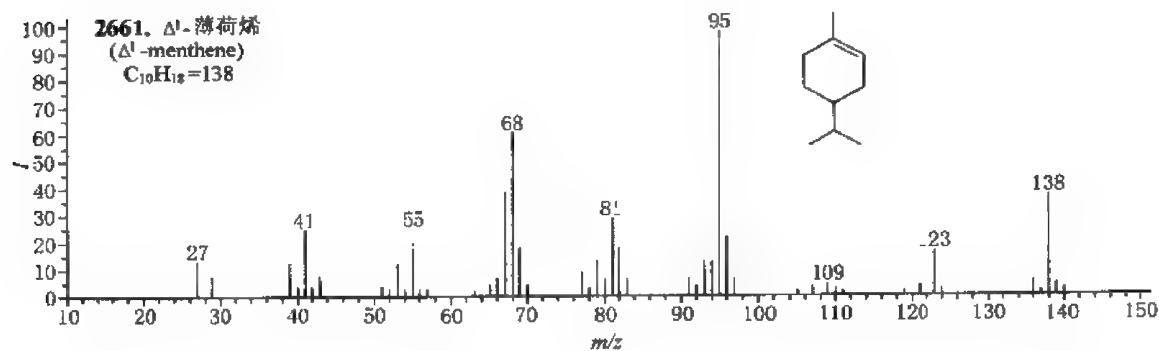
2657. 顺式薄荷烷-9-醇
(*cis*-menthan-9-ol)
$C_{10}H_{20}O$=156
CH₂OH
55
69
81
96
41
29
109
123
138
I
m/z

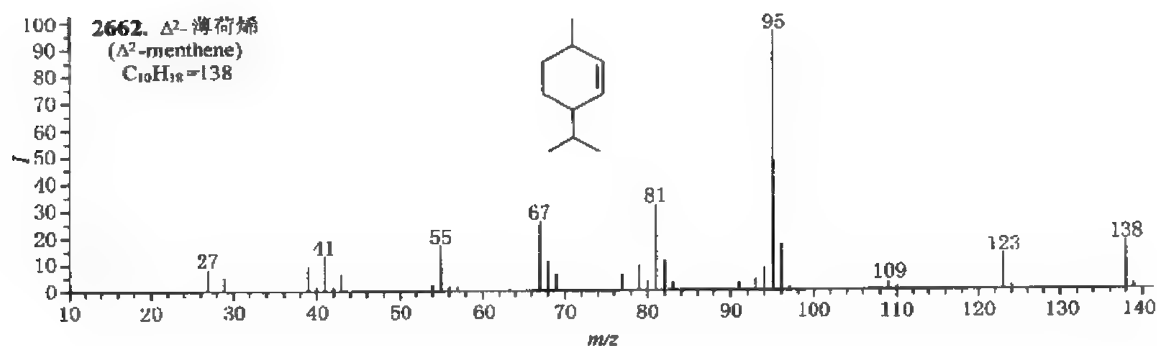



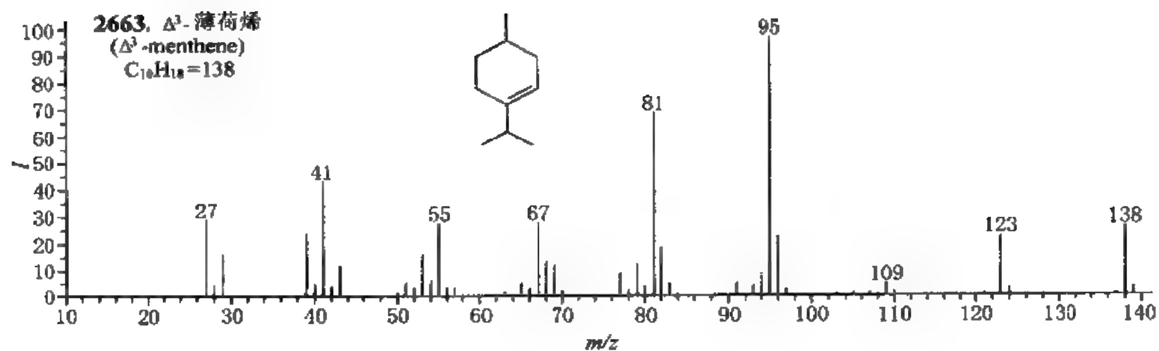
2658. 反式薄荷烷-9-醇
(*trans*-menthan-9-ol)
$C_{10}H_{20}O$=156
CH₂OH
55
69
81
96
41
29
109
125
138
I
m/z

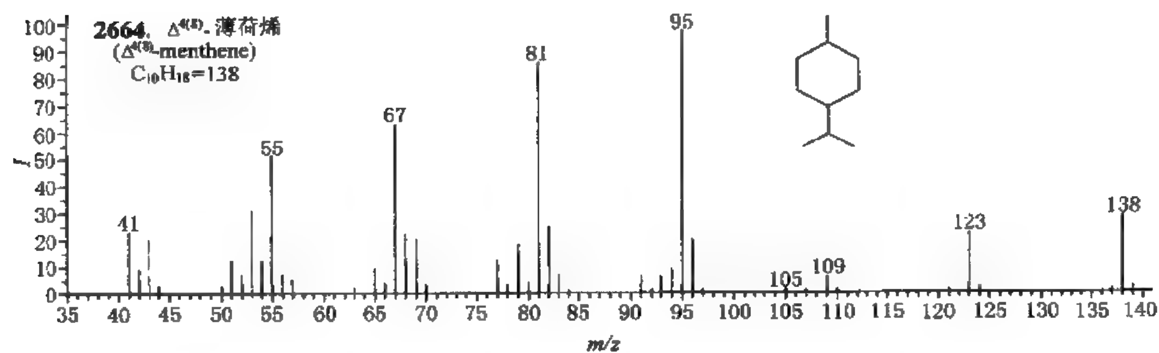

2659. 薄荷烷-1,2-二醇
(menthan-1,2-diol)
C10H20O2=172
OH
OH
71
43
55
83
93
111
18
27
121
129
136
157
172
I
m/z

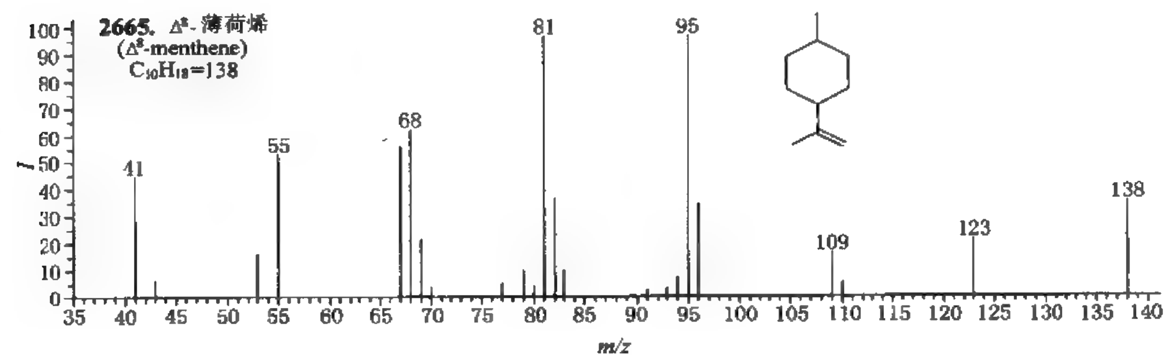

2660. 薄荷烷-3,4-二醇
(menthan-3,4-diol)
C10H20O2=172
OH
OH
43
99
129
55
71
84
93
111
18
27
139
154
172
I
m/z

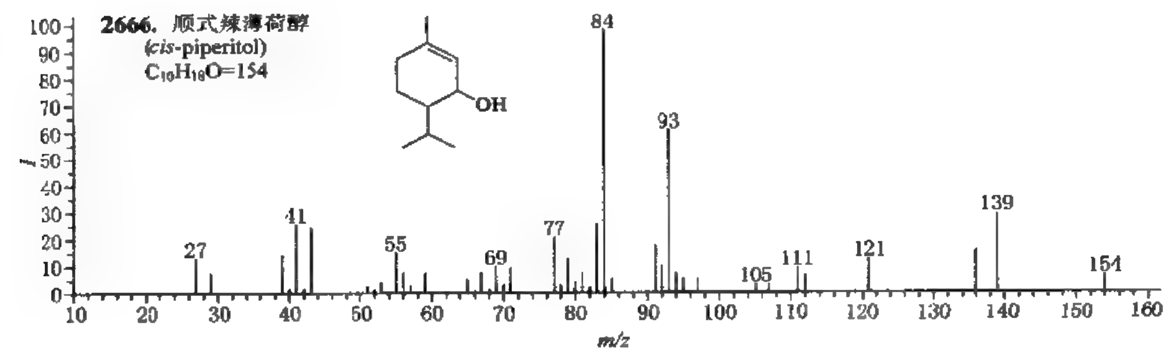

2661. Δ¹-薄荷烯
(Δ¹-menthene)
C10H18=138
95
68
138
41
55
81
123
27
109
I
m/z

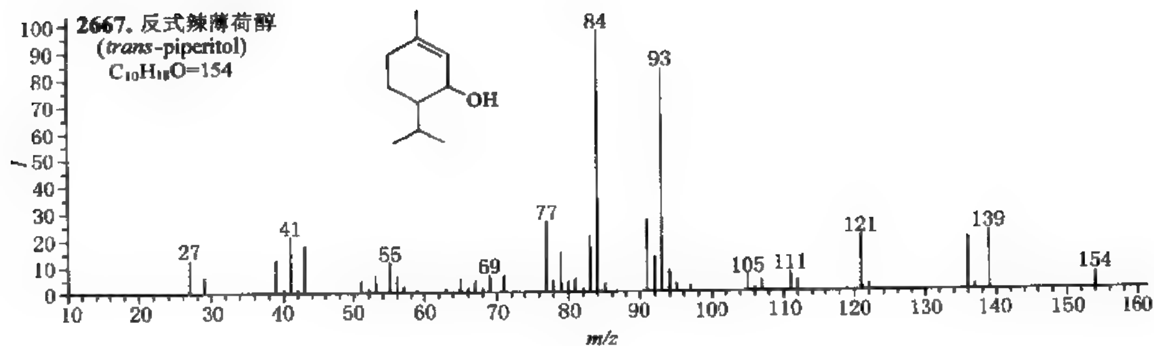

2662. Δ²-薄荷烯
(Δ²-menthene)
C10H18=138
95
81
67
55
41
27
109
123
138
I
m/z

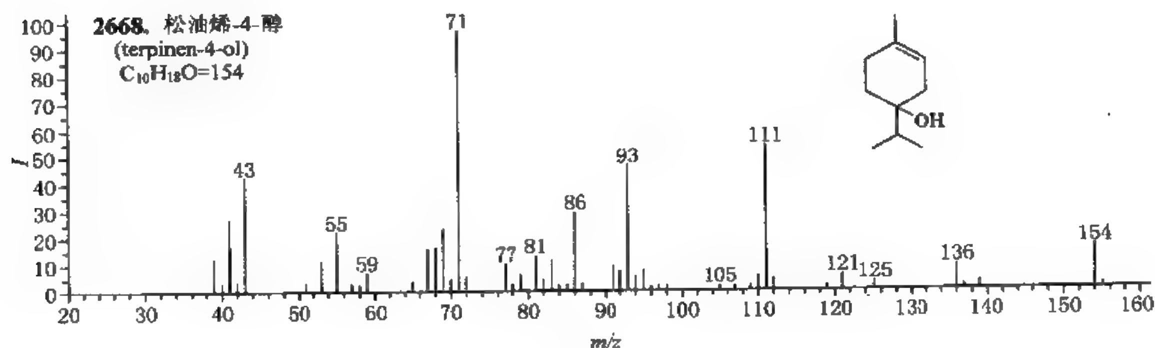

2663. Δ3-薄荷烯
(Δ3-menthene)
C10H18=138
95
81
41
27
55
67
123
138
109
I
m/z

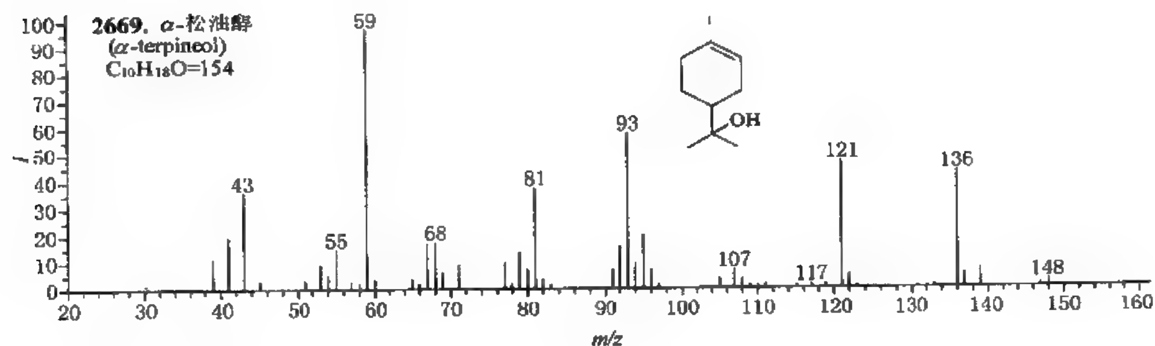

2664. Δ4(8)-薄荷烯
(Δ4(8)-menthene)
C10H18=138
95
81
67
55
41
123
138
105
109
I
m/z

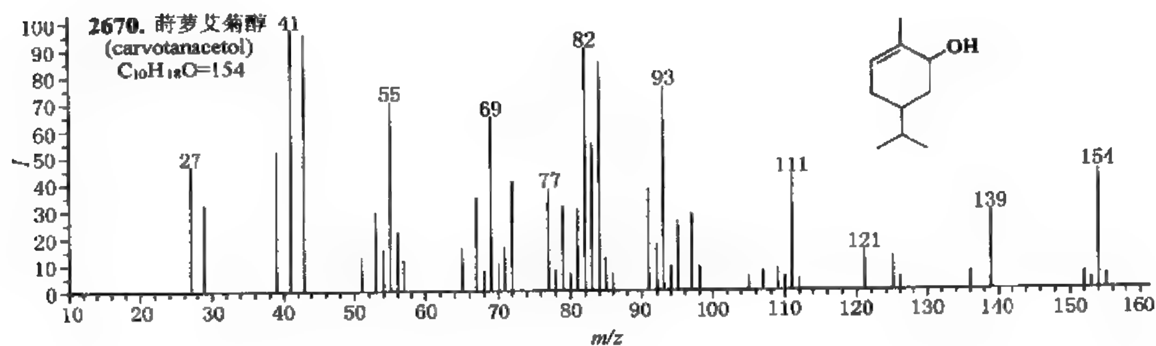

2665. Δ8-薄荷烯
(Δ8-menthene)
C10H18=138
81
95
68
55
41
138
109
123
I
m/z

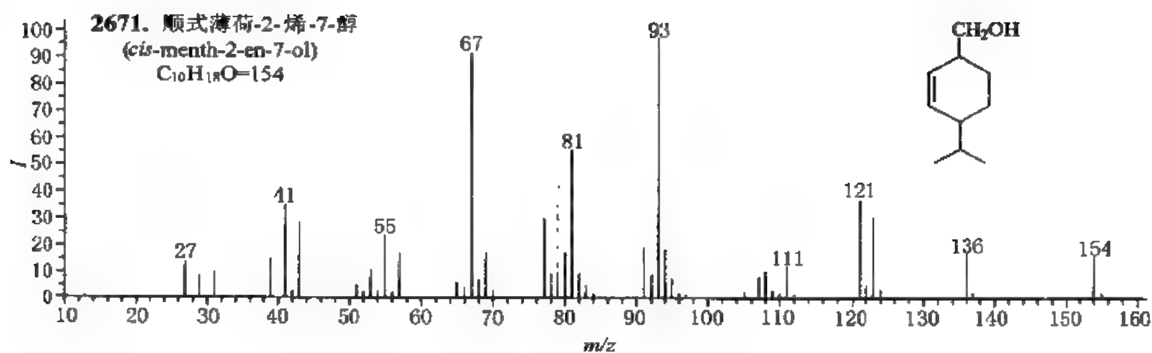

2666. 顺式辣薄荷醇
(cis-piperitol)
C10H18O=154
OH
84
93
139
41
77
27
55
69
121
111
105
154
I
m/z


2667. 反式辣薄荷醇
(trans-piperitol)
C10H18O=154
OH
84
93
77
41
27
55
69
105
111
121
139
154
m/z
I

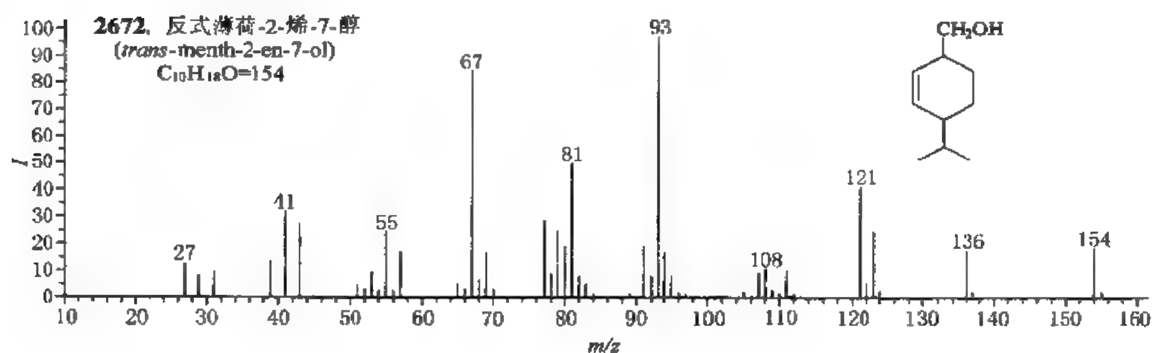

2668. 松油烯-4-醇
(terpinen-4-ol)
C10H18O=154
OH
71
111
93
43
86
55
59
77
81
105
121
125
136
154
m/z
I


2669. α-松油醇
(α-terpineol)
C10H18O=154
OH
59
93
121
136
43
81
68
55
107
117
148
m/z
I

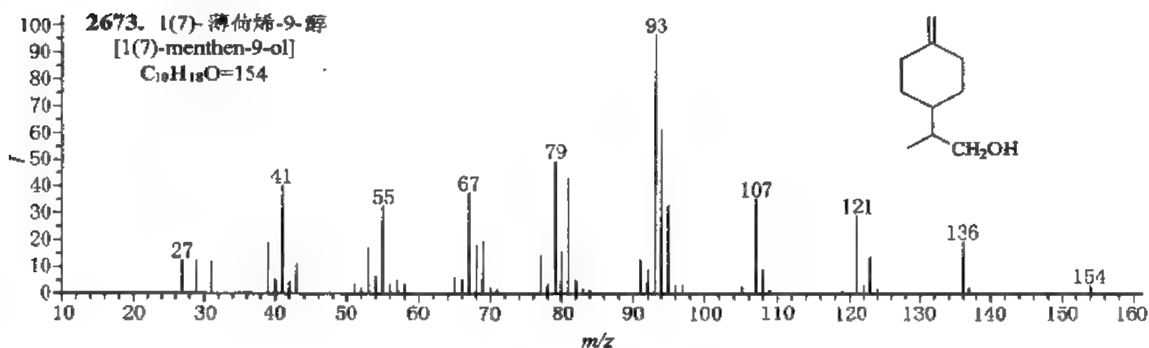

2670. 葛萝艾菊醇
(carvotanacetol)
C10H18O=154
OH
41
82
93
55
69
27
77
111
154
139
121
m/z
I



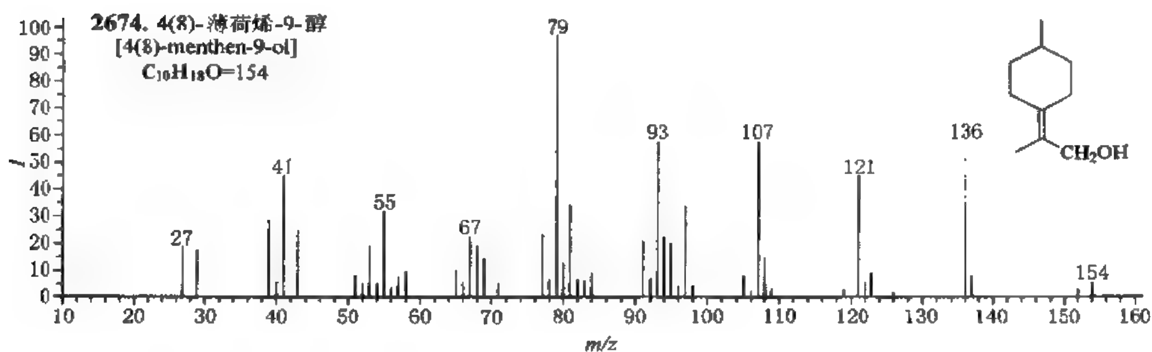
2671. 顺式薄荷-2-烯-7-醇
(cis-menth-2-en-7-ol)
C10H18O=154
CH2OH
I
m/z

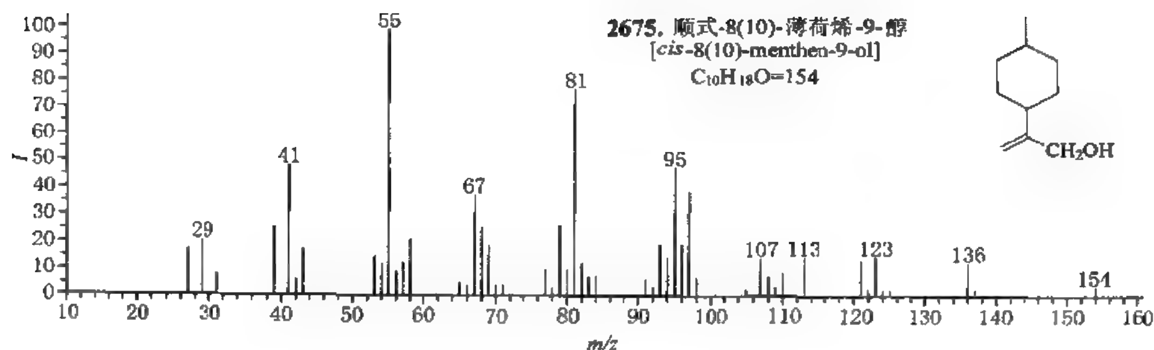
2672. 反式薄荷-2-烯-7-醇
(trans-menth-2-en-7-ol)
C10H18O=154
CH2OH
I
m/z

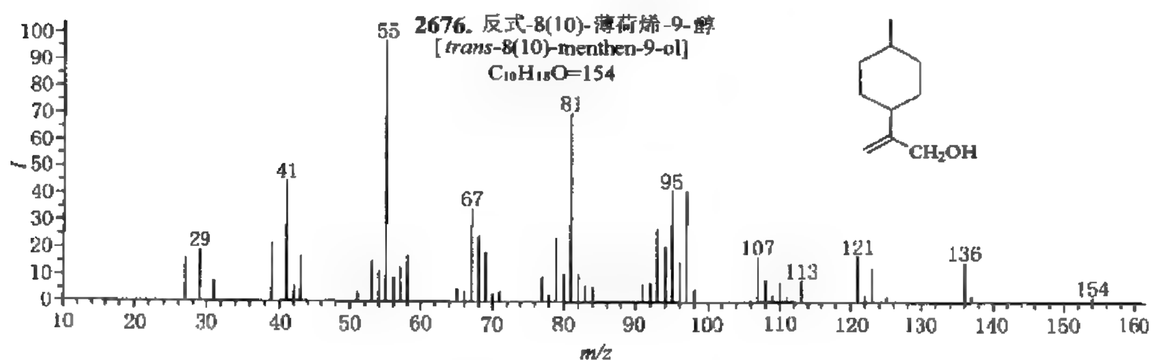
2673. 1(7)-薄荷烯-9-醇
[1(7)-menthen-9-ol]
C10H18O=154
CH2OH
I
m/z

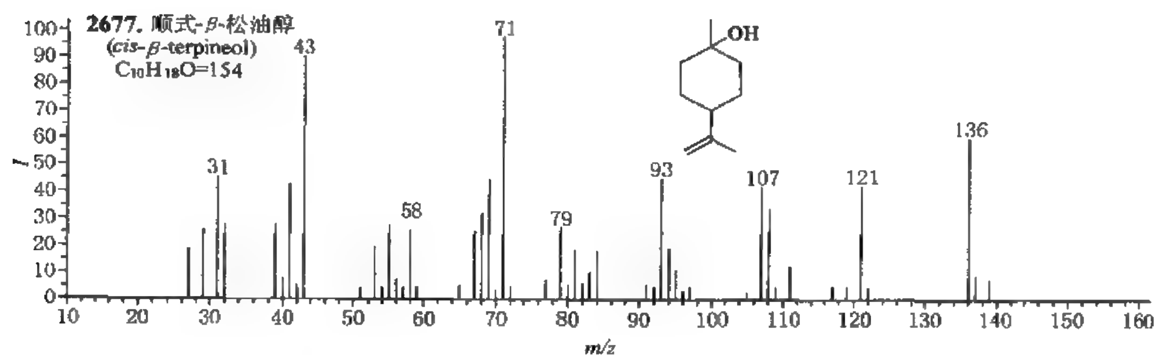
2674. 4(8)-薄荷烯-9-醇
[4(8)-menthen-9-ol]
C10H18O=154
CH2OH
I
m/z



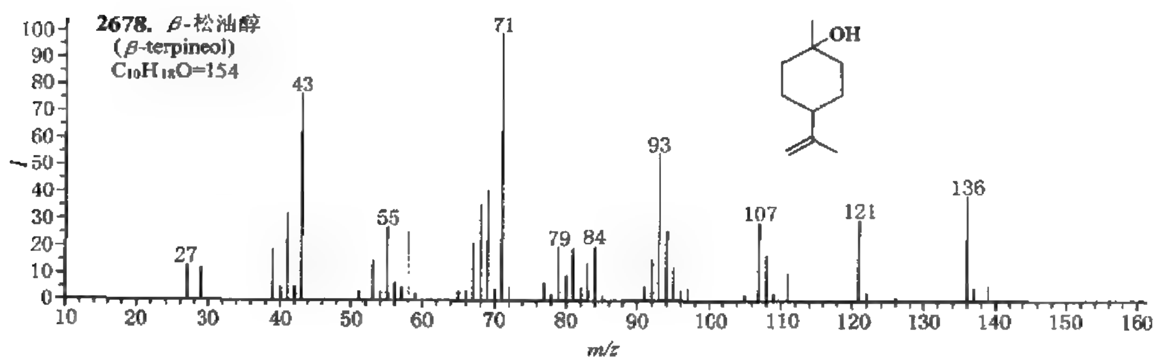
2675. 顺式-8(10)-薄荷烯-9-醇
[cis-8(10)-menthen-9-ol]
C10H18O=154
CH2OH
55
81
41
95
67
29
107
113
123
136
154
I
m/z

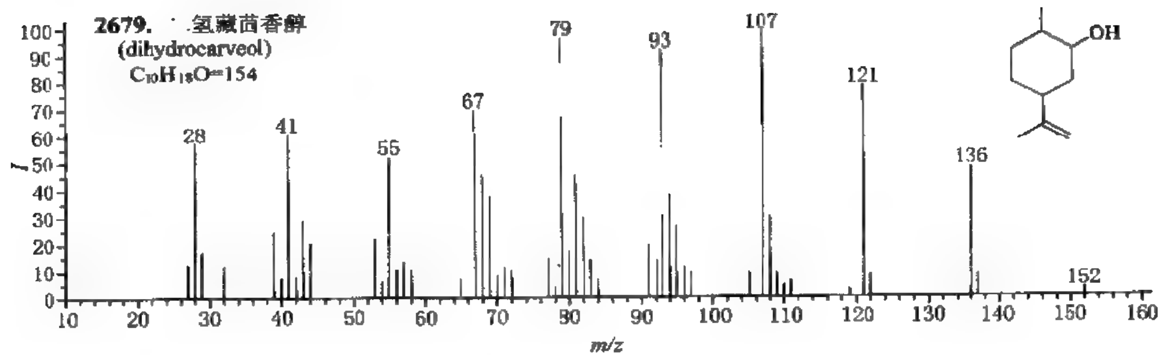
2676. 反式-8(10)-薄荷烯-9-醇
[trans-8(10)-menthen-9-ol]
C10H18O=154
CH2OH
55
81
41
95
67
29
107
113
121
136
154
I
m/z

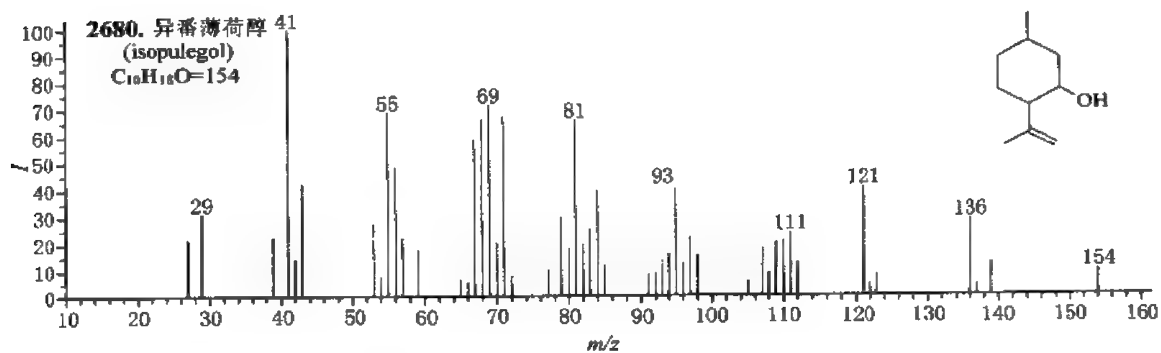



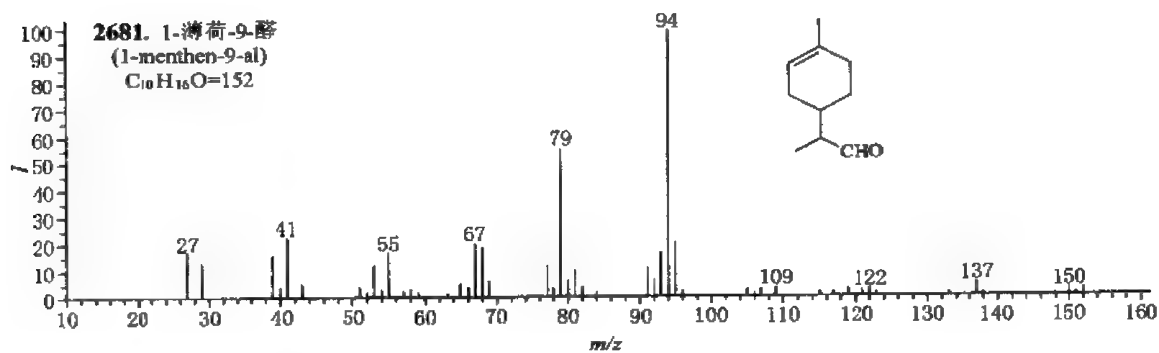
2677. 顺式-β-松油醇
(cis-β-terpineol)
C10H18O=154
OH
71
43
136
31
93
107
121
58
79
I
m/z

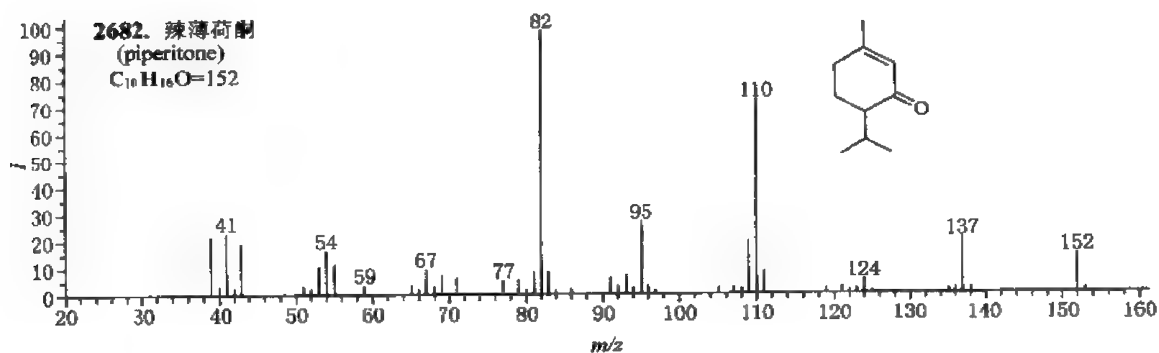



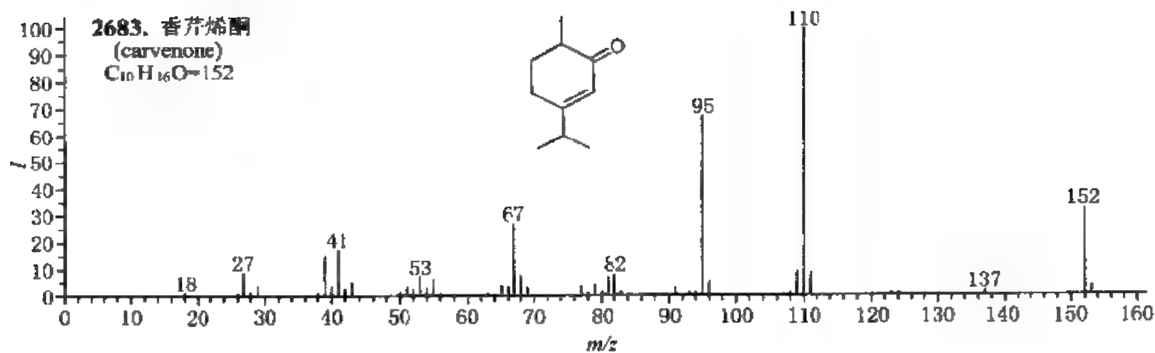
2678. β-松油醇
(β-terpineol)
C10H18O=154
OH
71
43
93
136
55
107
121
27
79
84
I
m/z

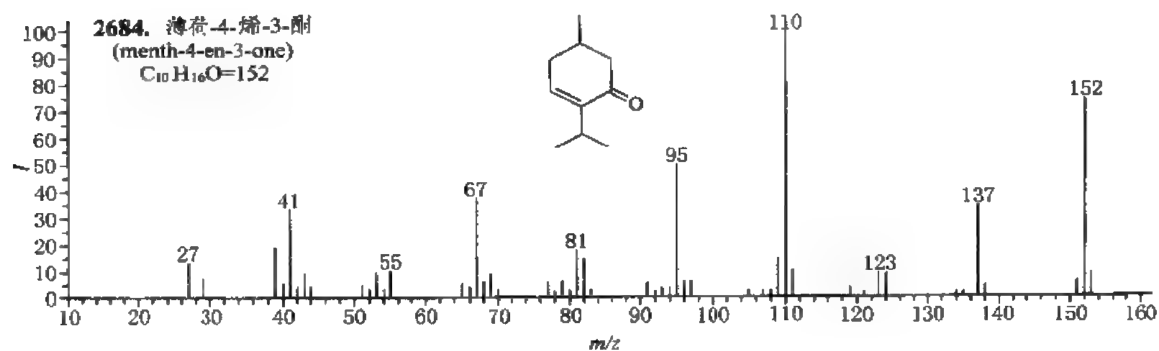

2679. 二氢藏茴香醇
(dihydrocarveol)
$C_{10}H_{18}O$=154
OH
28
41
55
67
79
93
107
121
136
152
m/z
I

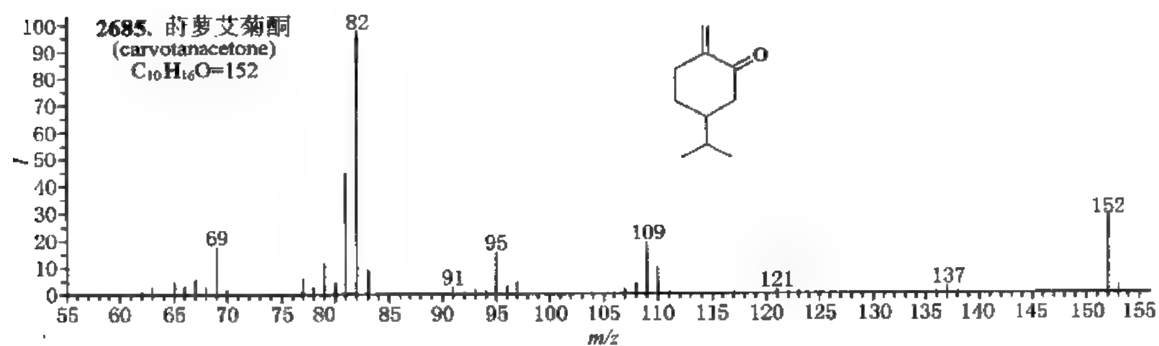

2680. 异蒂薄荷醇
(isopulegol)
$C_{10}H_{18}O$=154
OH
29
41
55
69
81
93
111
121
136
154
m/z
I

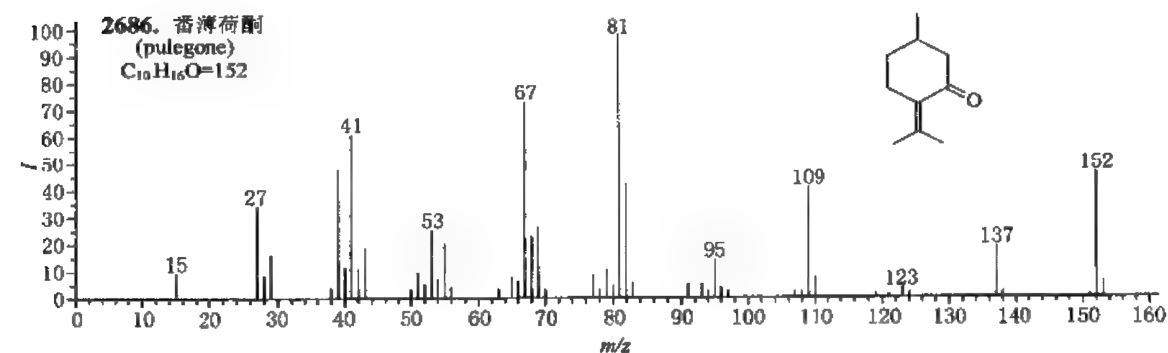

2681. 1-薄荷-9-醛
(1-menthen-9-al)
$C_{10}H_{16}O$=152
CHO
27
41
55
67
79
94
109
122
137
150
m/z
I

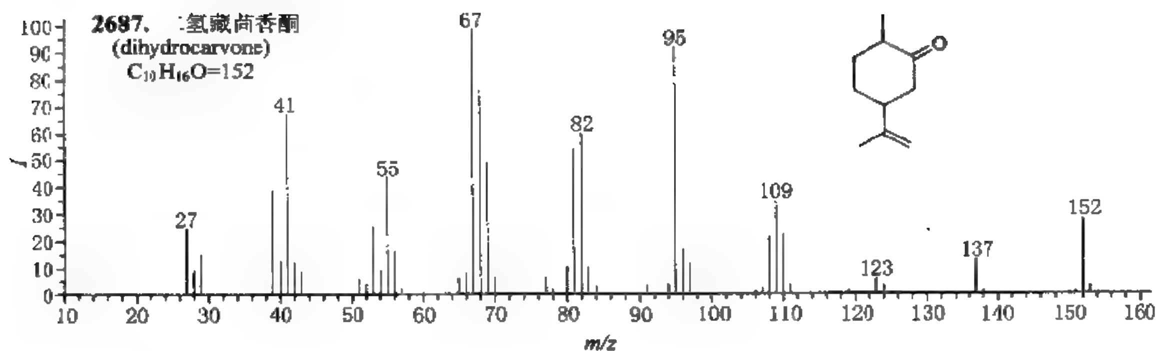

2682. 辣薄荷酮
(piperitone)
$C_{10}H_{16}O$=152
O
41
54
59
67
77
82
95
110
124
137
152
m/z
I


2683. 香芹烯酮
(carvenone)
$C_{10}H_{16}O$=152
O
18
27
41
53
67
82
95
110
137
152
I
m/z

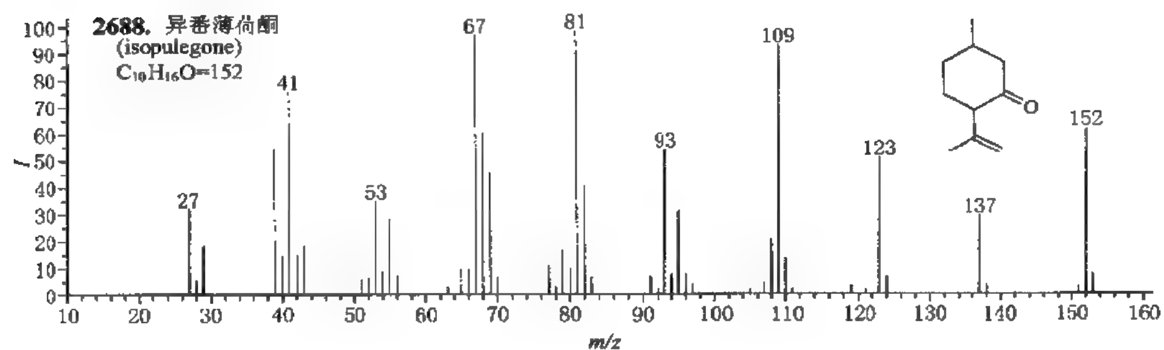

2684. 薄荷-4-烯-3-酮
(menth-4-en-3-one)
$C_{10}H_{16}O$=152
O
27
41
55
67
81
95
110
123
137
152
I
m/z


2685. 莳萝艾菊酮
(carvotanacetone)
$C_{10}H_{16}O$=152
O
69
82
91
95
109
121
137
152
I
m/z

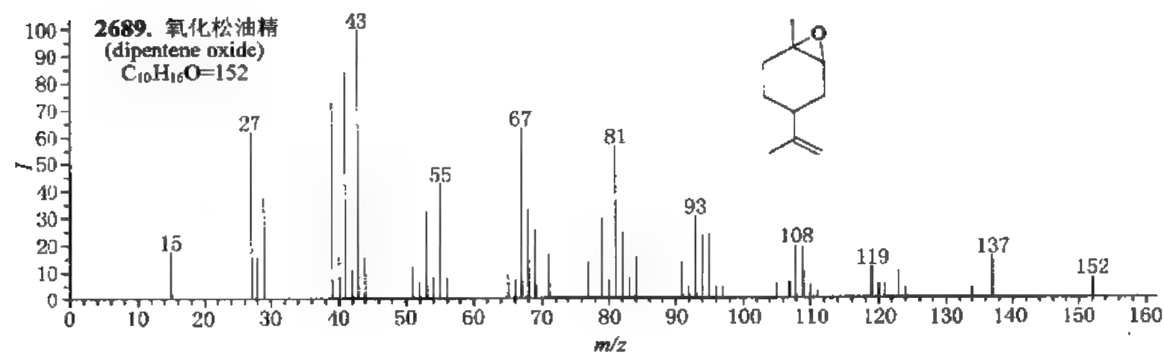

2686. 香薄荷酮
(pulegone)
$C_{10}H_{16}O$=152
O
15
27
41
53
67
81
95
109
123
137
152
I
m/z



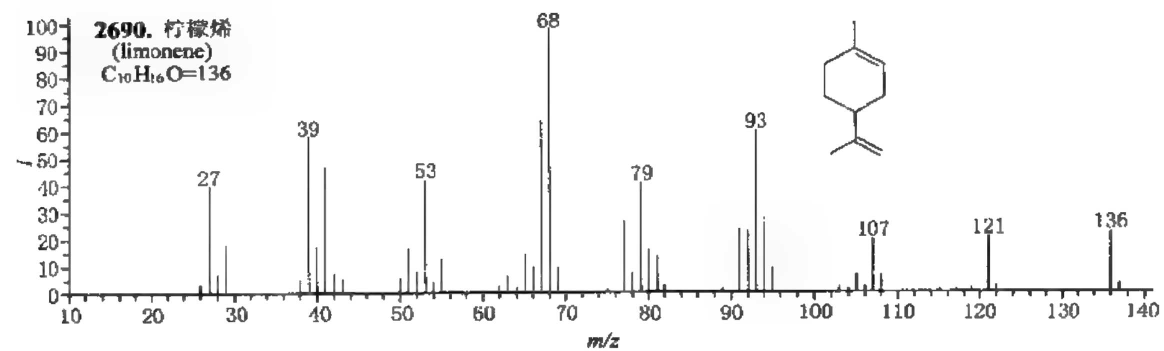
2687. 二氢藏茴香酮
(dihydrocarvone)
$C_{10}H_{16}O$=152
I
m/z

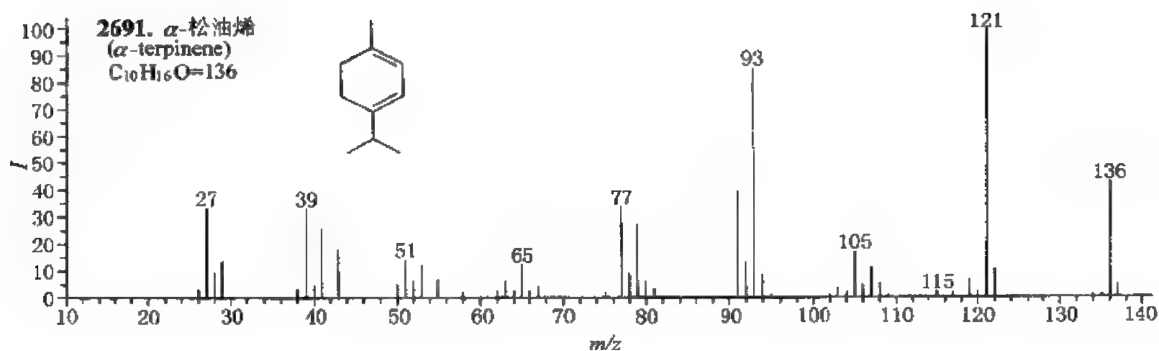
2688. 异番薄荷酮
(isopulegone)
$C_{10}H_{16}O$=152
I
m/z

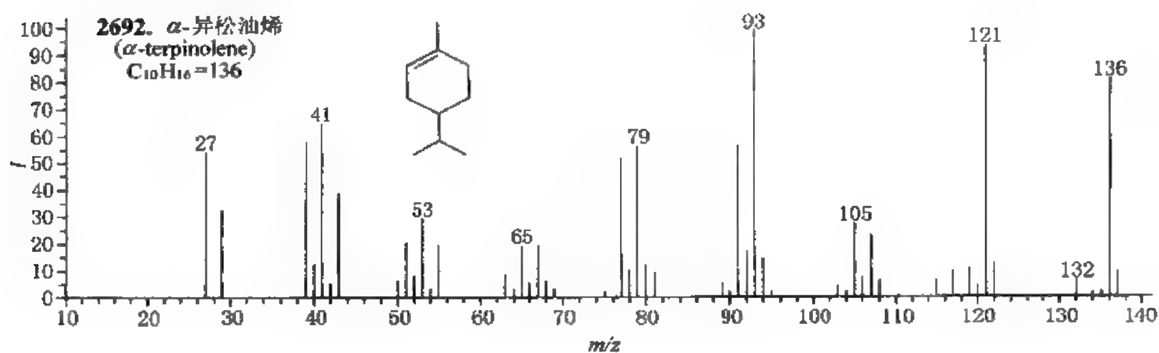



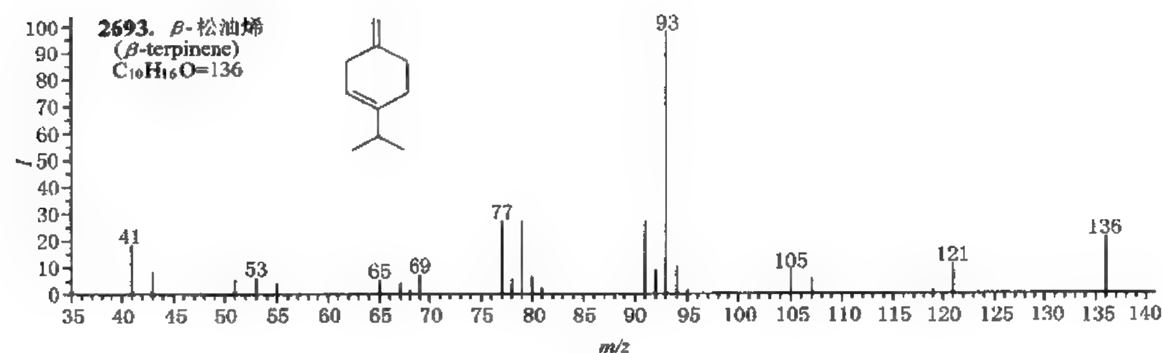
2689. 氧化松油精
(dipentene oxide)
$C_{10}H_{16}O$=152
I
m/z

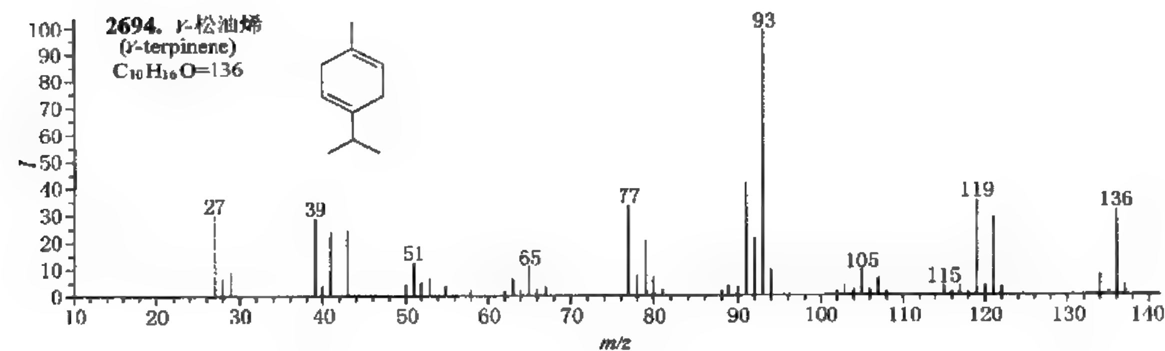



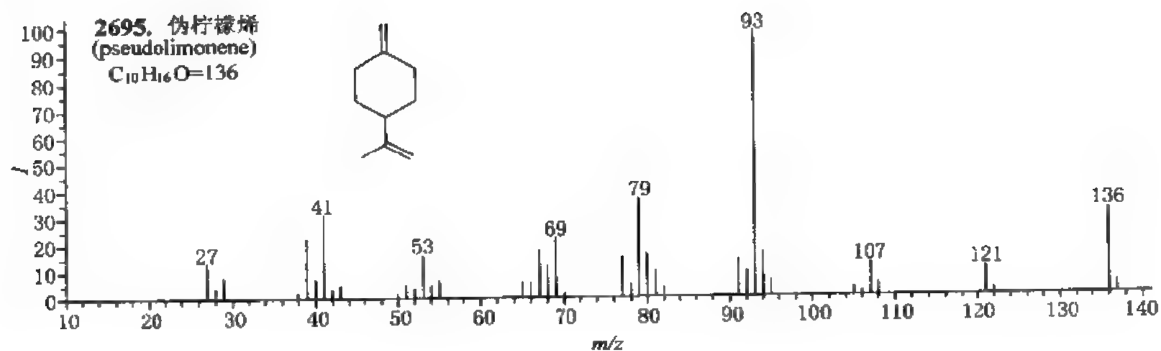
2690. 柠檬烯
(limonene)
$C_{10}H_{16}O$=136
I
m/z

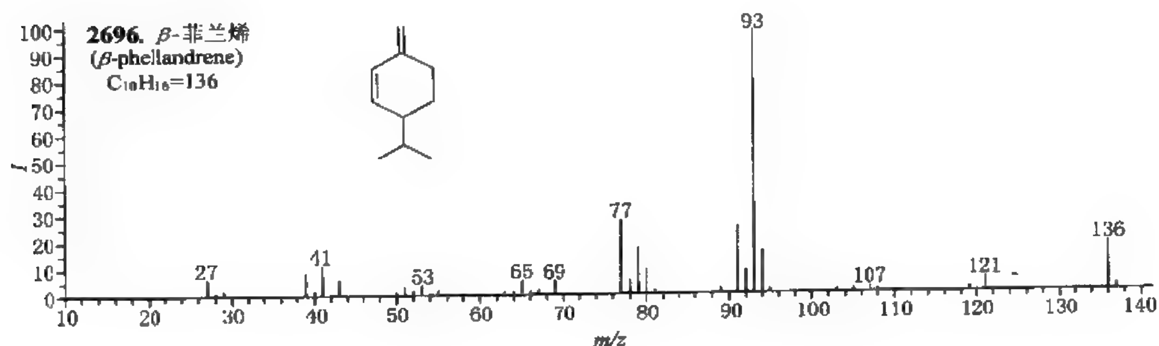

2691. α-松油烯
(α-terpinene)
C10H16O=136
27
39
51
65
77
93
105
115
121
136
I
m/z

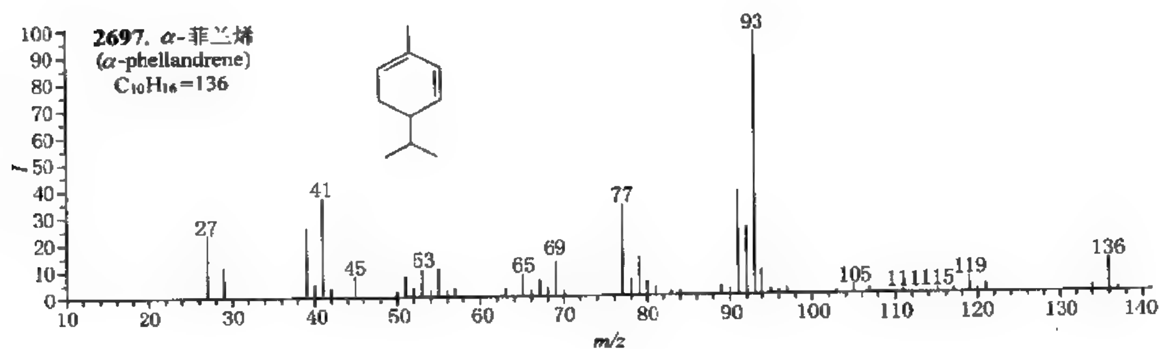

2692. α-异松油烯
(α-terpinolene)
C10H16=136
27
41
53
65
79
93
105
121
132
136
I
m/z

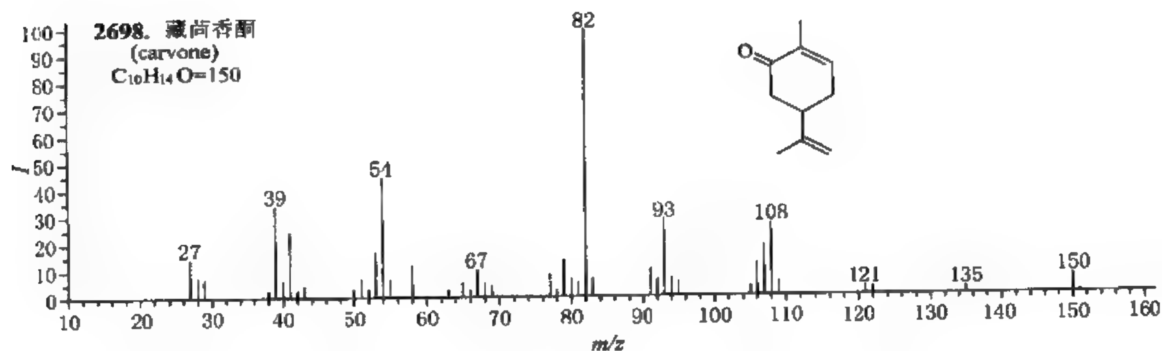

2693. β-松油烯
(β-terpinene)
C10H16O=136
41
53
65
69
77
93
105
121
136
I
m/z

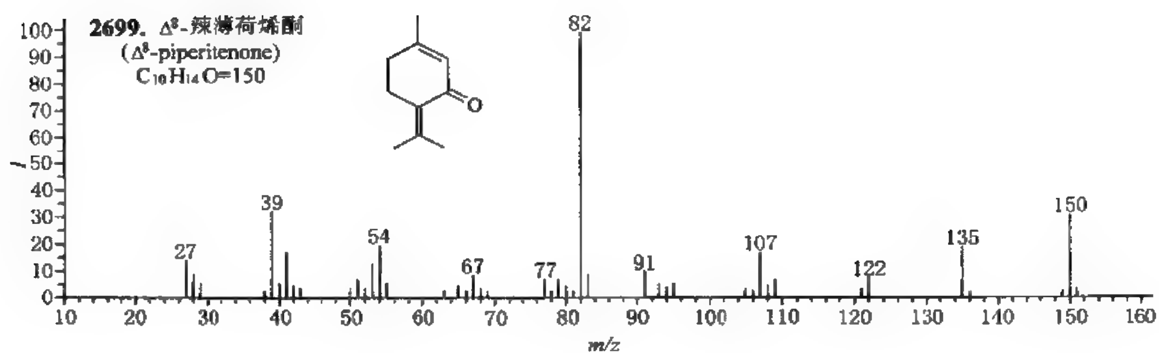

2694. γ-松油烯
(γ-terpinene)
C10H16O=136
27
39
51
65
77
93
105
115
119
136
I
m/z

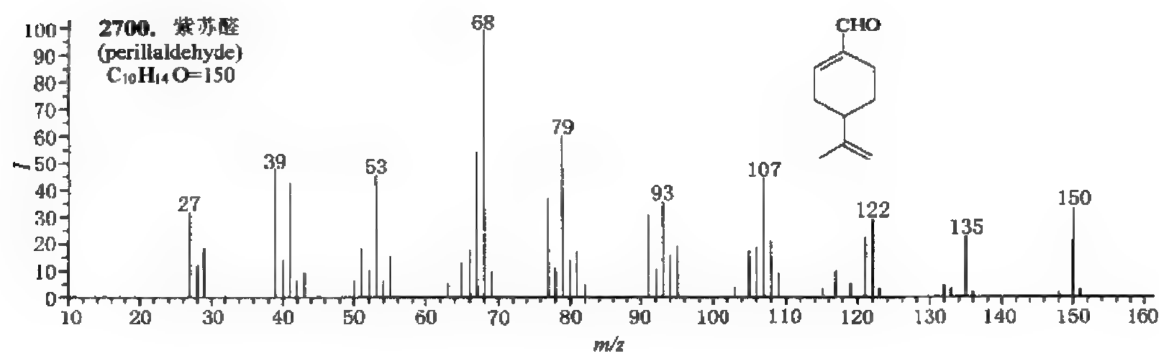

2695. 伪柠檬烯
(pseudolimonene)
C10H16O=136
93
79
41
136
69
53
27
107
121
m/z
I

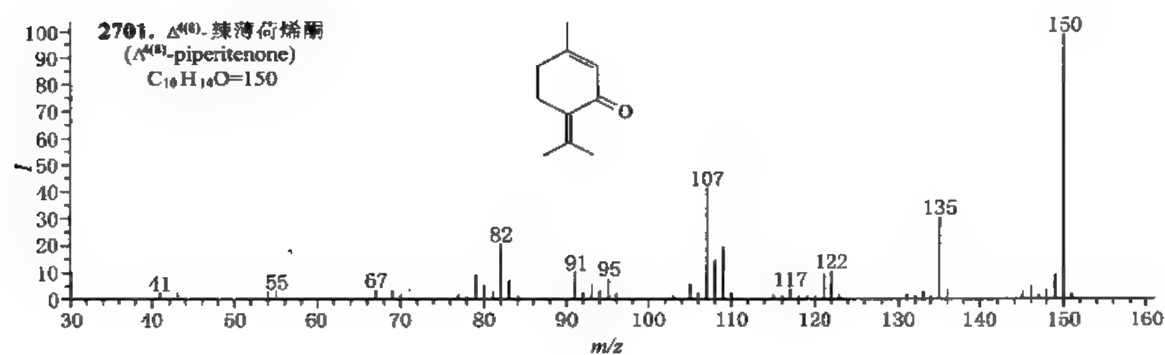

2696. β-菲兰烯
(β-phellandrene)
C10H16=136
93
77
136
41
27
53
65
69
107
121
m/z
I

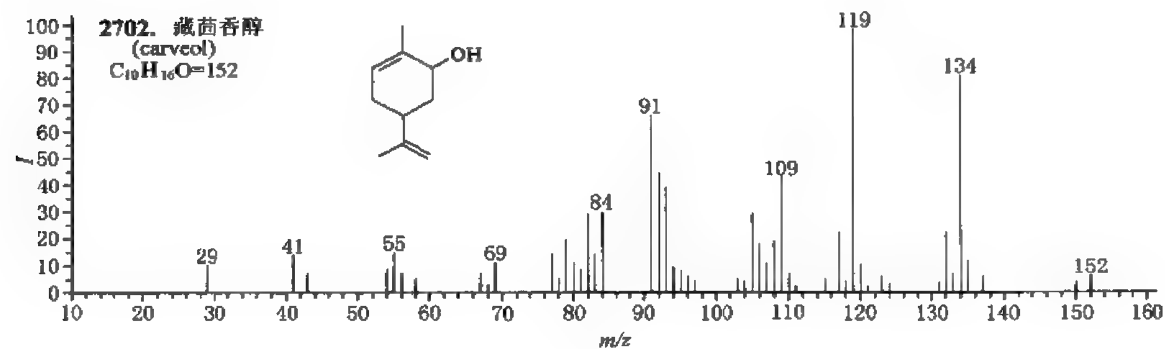

2697. α-菲兰烯
(α-phellandrene)
C10H16=136
93
41
77
27
69
53
45
65
105
111115
119
136
m/z
I

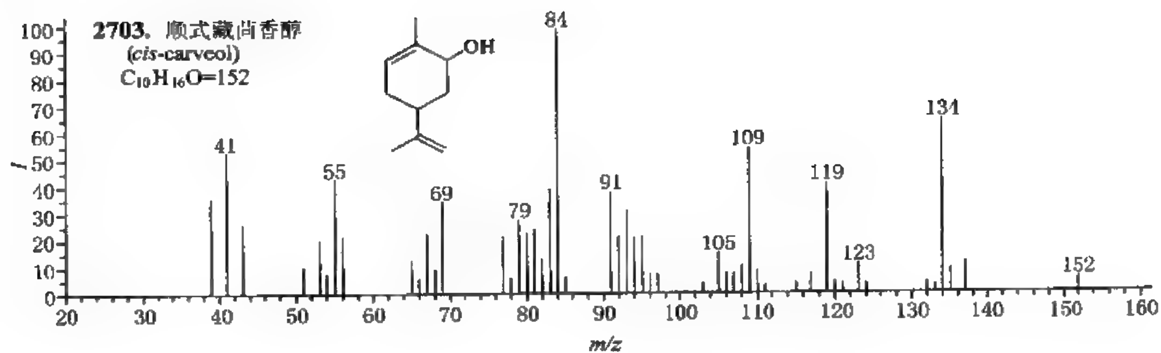

2698. 藏茴香酮
(carvone)
C10H14O=150
82
54
39
93
108
27
67
121
135
150
m/z
I

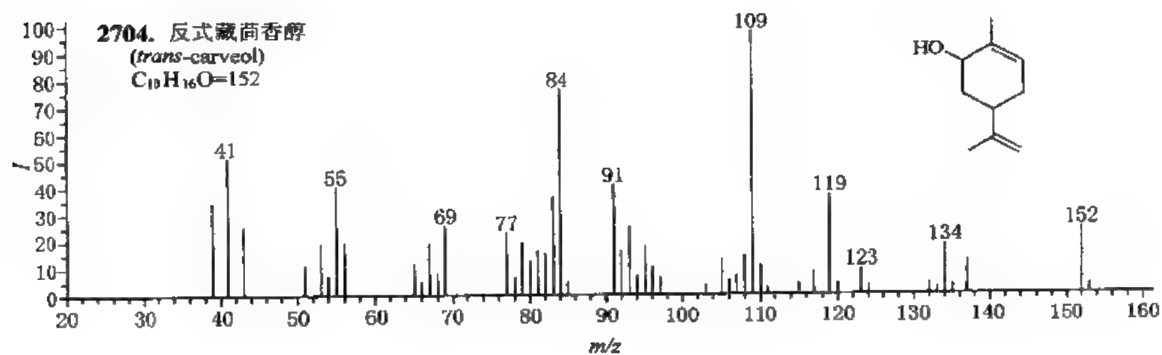

2699. Δ⁸-辣薄荷烯酮
(Δ⁸-piperitenone)
C10H14O=150
82
39
54
27
67
77
91
107
122
135
150
m/z
I

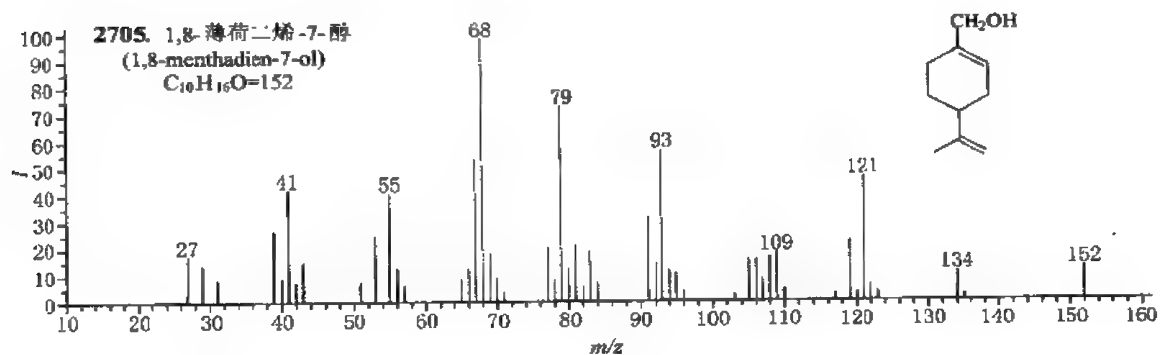

2700. 紫苏醛
(perillaldehyde)
C10H14O=150
CHO
68
79
39
53
27
93
107
122
135
150
m/z
I

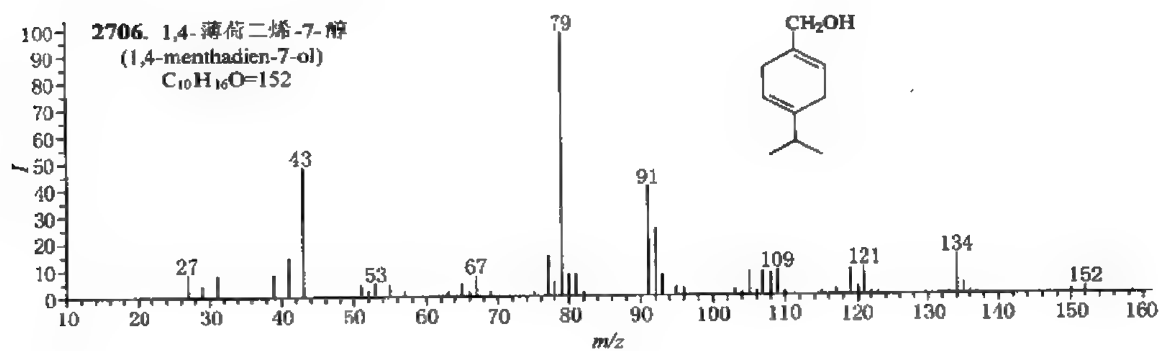

2701. Δ4(8)-辣薄荷烯酮
(Δ4(8)-piperitenone)
C10H14O=150
150
107
135
82
91
95
117
122
41
55
67
m/z
I

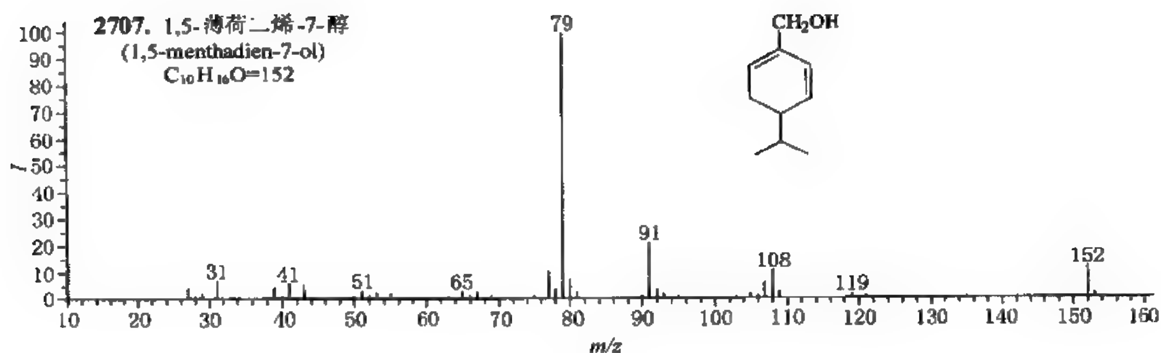

2702. 葛茴香醇
(carveol)
C10H16O=152
OH
119
134
91
109
84
29
41
55
69
152
m/z
I

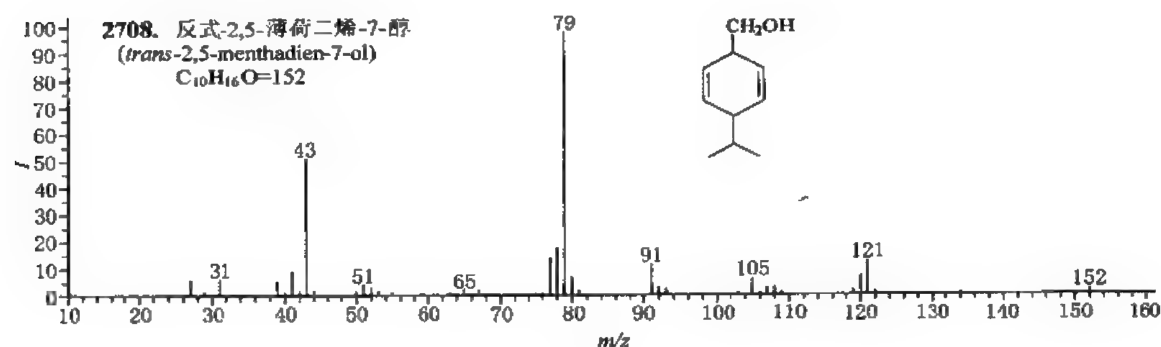

2703. 顺式藏茴香醇
(cis-carveol)
$C_{10}H_{16}O$=152
OH
84
134
109
41
119
55
91
69
79
105
123
152
I
m/z

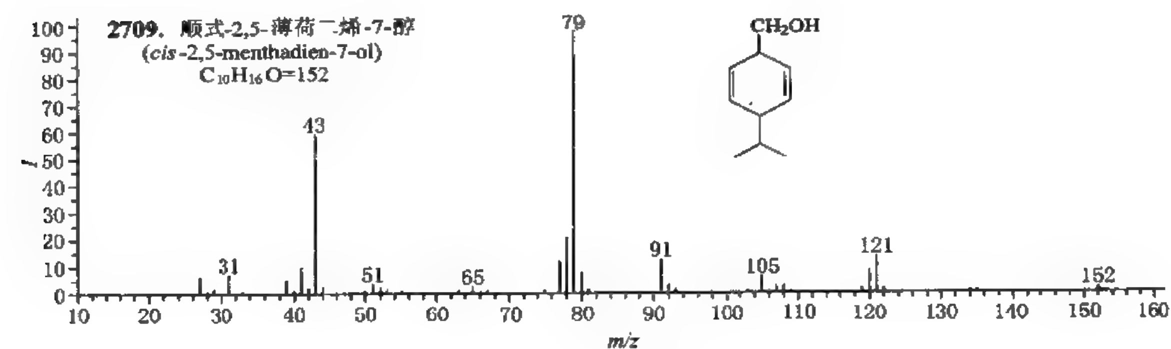

2704. 反式藏茴香醇
(trans-carveol)
$C_{10}H_{16}O$=152
HO
109
84
41
55
91
119
69
77
152
134
123
I
m/z

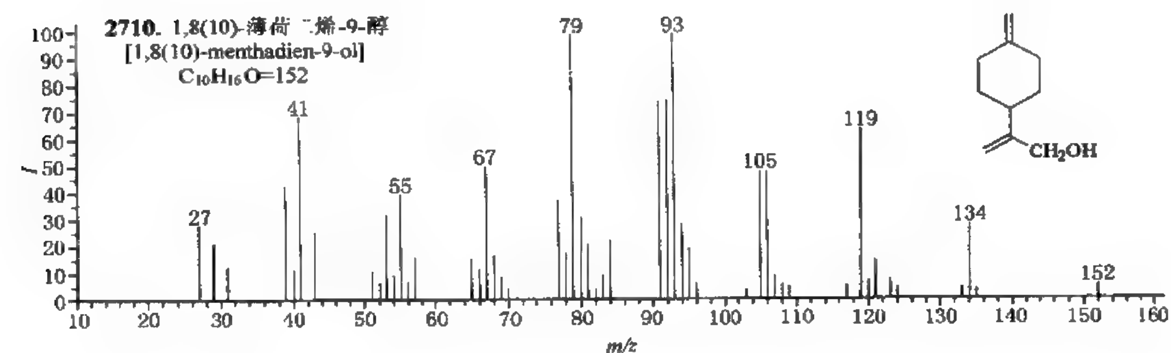

2705. 1,8-薄荷二烯-7-醇
(1,8-menthadien-7-ol)
$C_{10}H_{16}O$=152
$CH_2OH$
68
79
93
121
41
55
27
109
134
152
I
m/z

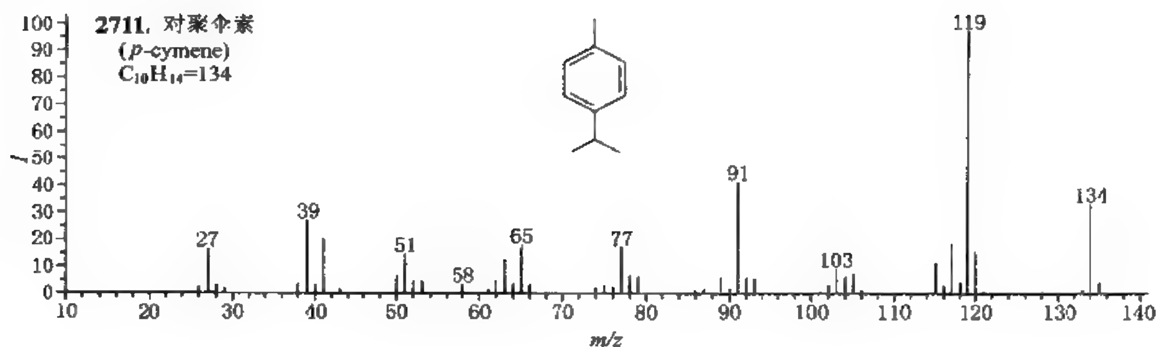

2706. 1,4-薄荷二烯-7-醇
(1,4-menthadien-7-ol)
$C_{10}H_{16}O$=152
$CH_2OH$
79
43
91
27
53
67
109
121
134
152
I
m/z

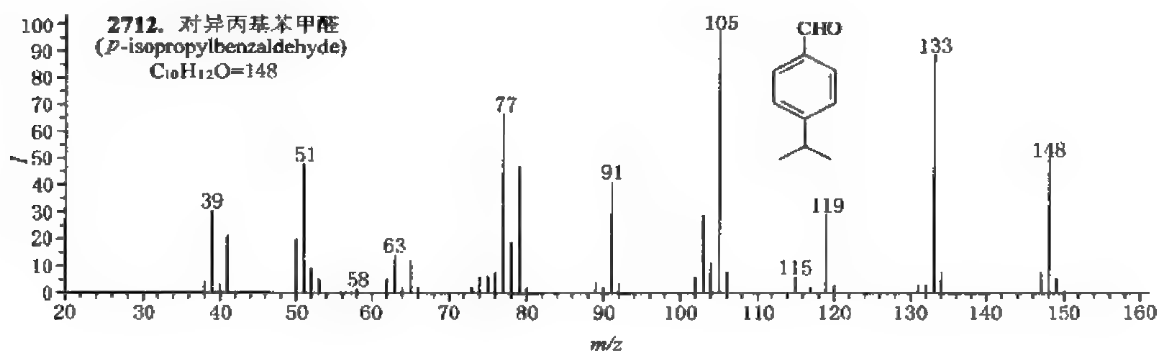

2707. 1,5-薄荷二烯-7-醇
(1,5-menthadien-7-ol)
$C_{10}H_{16}O$=152
CH₂OH
79
91
31
41
51
65
108
119
152
I
m/z

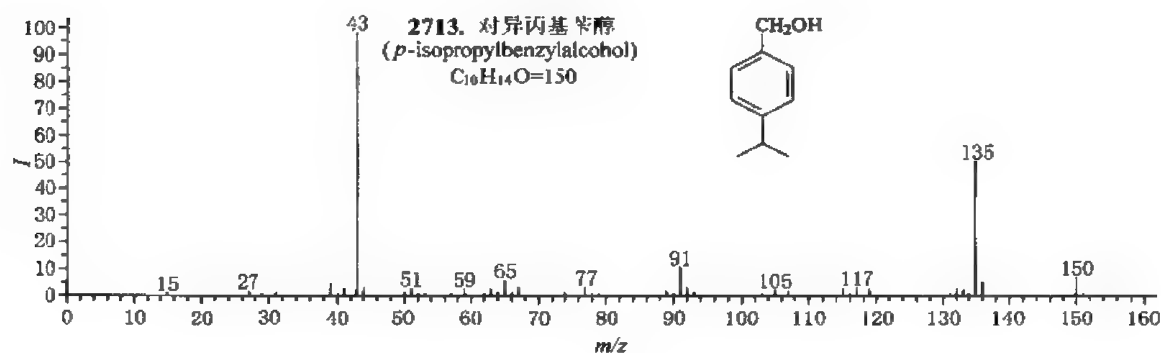

2708. 反式-2,5-薄荷二烯-7-醇
(*trans*-2,5-menthadien-7-ol)
$C_{10}H_{16}O$=152
CH₂OH
79
43
31
51
65
91
105
121
152
I
m/z

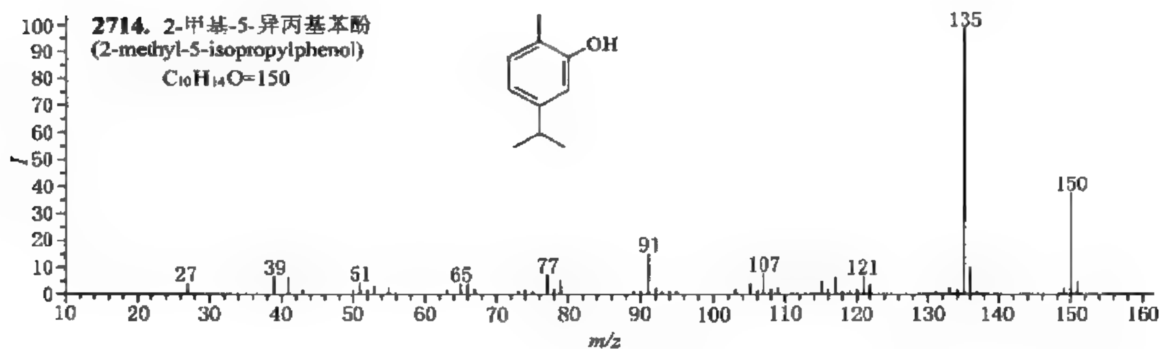

2709. 顺式-2,5-薄荷二烯-7-醇
(*cis*-2,5-menthadien-7-ol)
$C_{10}H_{16}O$=152
CH₂OH
79
43
31
51
65
91
105
121
152
I
m/z

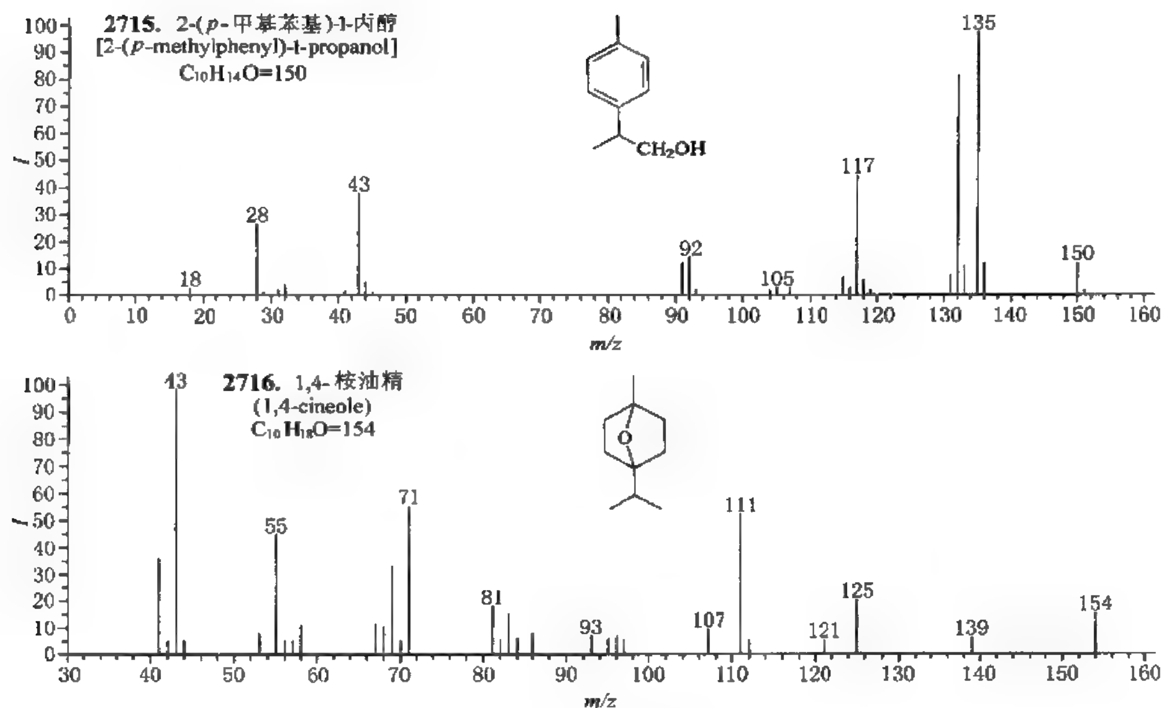

2710. 1,8(10)-薄荷二烯-9-醇
[1,8(10)-menthadien-9-ol]
$C_{10}H_{16}O$=152
CH₂OH
79
93
41
119
67
105
55
27
134
152
I
m/z


2711. 对聚伞素
(p-cymene)
$C_{10}H_{14}$=134
119
91
134
27
39
51
58
65
77
103
I
m/z


2712. 对异丙基苯甲醛
(p-isopropylbenzaldehyde)
$C_{10}H_{12}O$=148
CHO
105
133
77
148
51
91
39
119
63
58
115
I
m/z


2713. 对异丙基苄醇
(p-isopropylbenzylalcohol)
$C_{10}H_{14}O$=150
CH₂OH
43
135
91
15
27
51
59
65
77
105
117
150
I
m/z

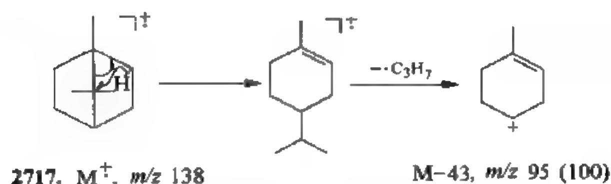

2714. 2-甲基-5-异丙基苯酚
(2-methyl-5-isopropylphenol)
$C_{10}H_{14}O$=150
OH
135
150
91
27
39
51
65
77
107
121
I
m/z




## 三、双环单萜类

1. 樟烷类

樟烷（2717）的主要离子是 $M-CH_3$ 和 $M-C_3H_7$，失去异丙基前要先重排氢原子，可能的裂解如下：




2717. $M^{+\cdot}$, $m/z$ 138　　M−43, $m/z$ 95 (100)

樟脑类（2718～2721）的裂解太复杂，大致都有强峰 $M-CH_2CO$，$M-C_3H_7$，$M-CH_2CHOH$，$M-CH_2CO-CH_3$ 和 $M-C_3H_7-CO$ 等离子。龙脑类（2722，2723）的强峰 $m/z$ 95 来自离子 $m/z$ 110 再失甲基，而离子 $m/z$ 110 是分子离子失去 $CH_2CHOH$。樟烷-2,3-二醇类（2724～2727）很易失水，失水后的裂解类似樟脑类的，基峰都是离子 $m/z$ 95。有羟亚甲基的樟烷二醇类（2728，2729）都有明显的 $M-CH_2OH$ 离子。

樟烯类中的 δ-蒎烯（2730），基峰是 $m/z$ 68，这个离子的来源尚不清楚。

2. 蒎烷类

蒎烷醛（2733）和蒎烷酮（2731，2732）类的质谱很难解释，α-蒎烯（2736）主要是失去 $C_3H_7$，蒎烯醛（2737）和蒎烯酮（2738）的主要裂解是 $M-C_3H_7$ 和 $M-C_3H_7-CO$，蒎烯醇类（2739～2742）的裂解亦不易解释。

3. 苎烷类

苎烷酮类（2743～2745）的基本裂解途径是 $M-C_3H_6-CH_3$ 和 $M-C_3H_6-CO-CH_3$。

5-蒈醇（2750）和6-蒈醇类（2746～2749）的主要裂解途径是M－$H_2O$－$CH_3$，1-蒈醇类（2751，2752）除M－$H_2O$－$CH_3$的裂解途径外，还有强峰$m/z$ 96，它来自分子离子重排失去丙酮。

蒈烯类（2753，2754）的主要裂解是M－$CH_3$和M－$C_3H_7$。

4. 侧柏烷类

侧柏烷酮类（2755～2757）的主要裂解途径是M－$CH_2CO$－$CH_3$。

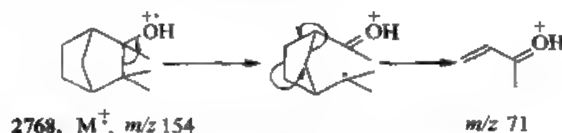
侧柏烷醇类（2758～2759）的主要裂解途径是M－$H_2O$－$CH_3$和M－$H_2O$－$C_3H_7$。

侧柏烯类(2760,2762)主要是失去异丙基,侧柏烯醇类(2763～2765)都有强的离子$m/z$ 92和$m/z$ 91，前者可能来自M－$H_2O$再失去$C_3H_6$，后者来自M－$H_2O$再直接失去异丙基。

5. 莰烷类

莰烷酮类(2766、2767)的主要裂解是M－$CH_2CO$－$CH_3$，失去44u可能是重排失去乙醛。

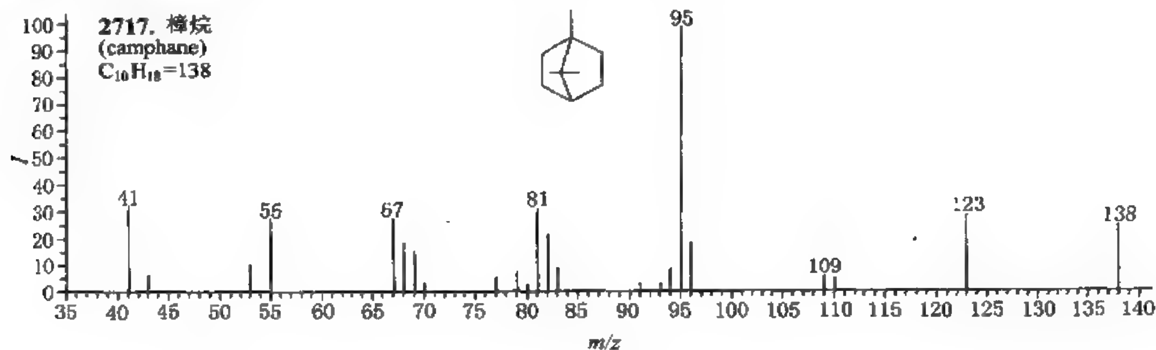
莰烷醇（2768）的离子$m/z$ 71可能如下生成：

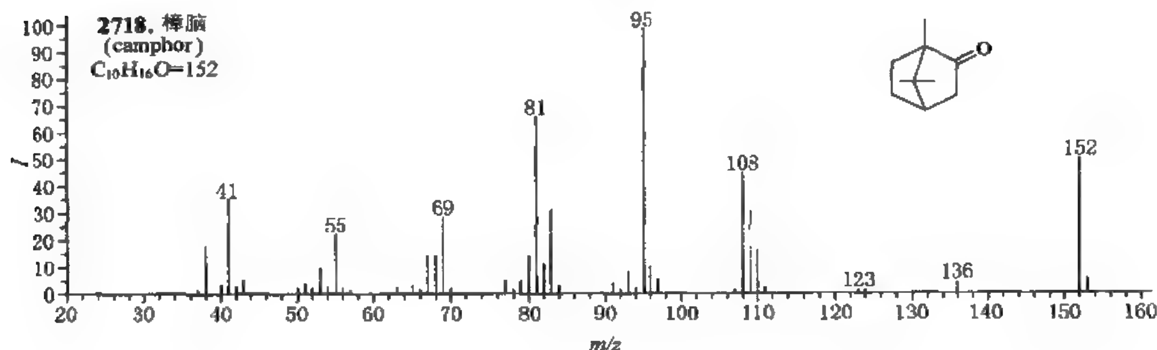


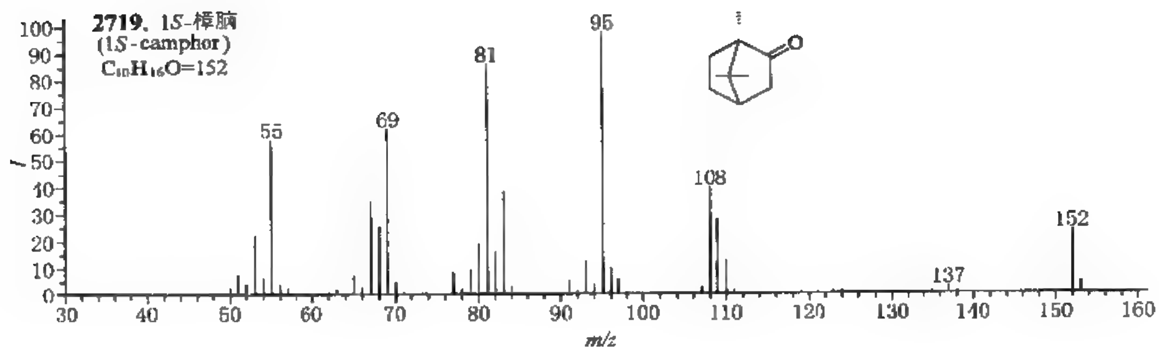

莰烯（2769）的离子$m/z$ 93应当是氢重排后失去异丙基。

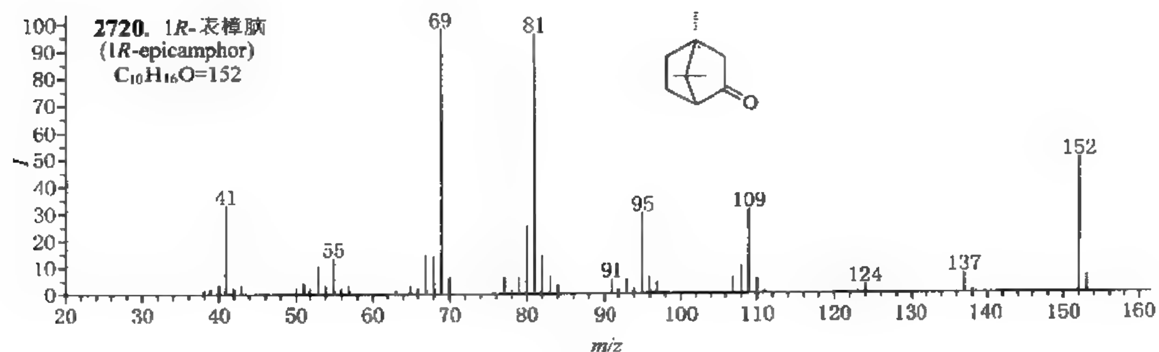
6. 其他

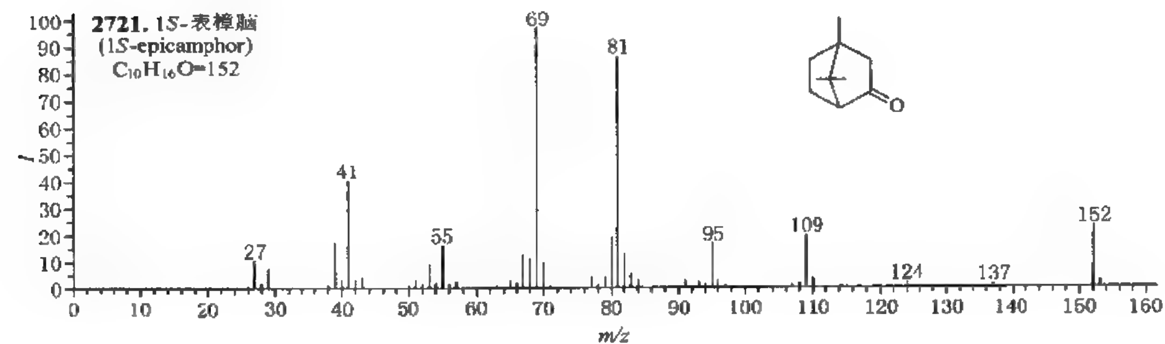
双环庚烷类没有甚么特征裂解，2,6,6-三甲基环己烯-1-甲醛（2773）和2,6,6-三甲基环己二烯-1-甲醛类（2775）都有特征离子M－CHO，四氢呋喃类（2776和2777）都有失去乙烯基的小峰，组成为$C_5H_8$的强峰和强弱不等的羟异丙基离子$m/z$ 59都存在，离子$m/z$ 71仍然是$C_4H_7O^+$的组成。

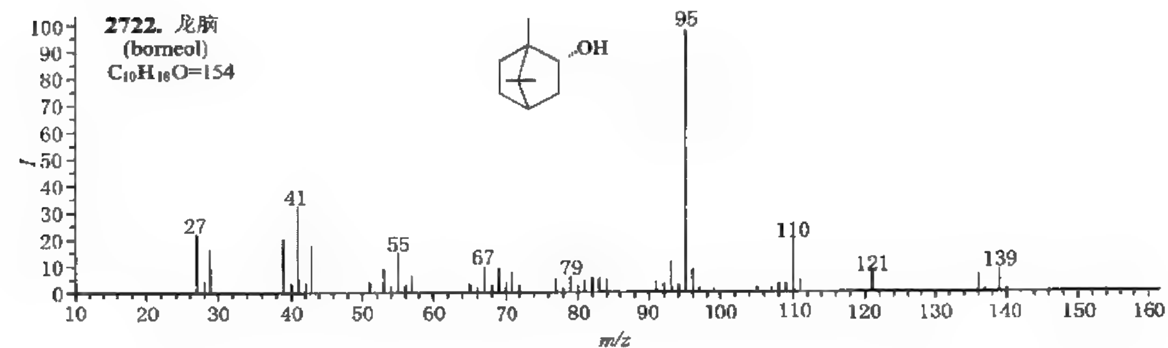


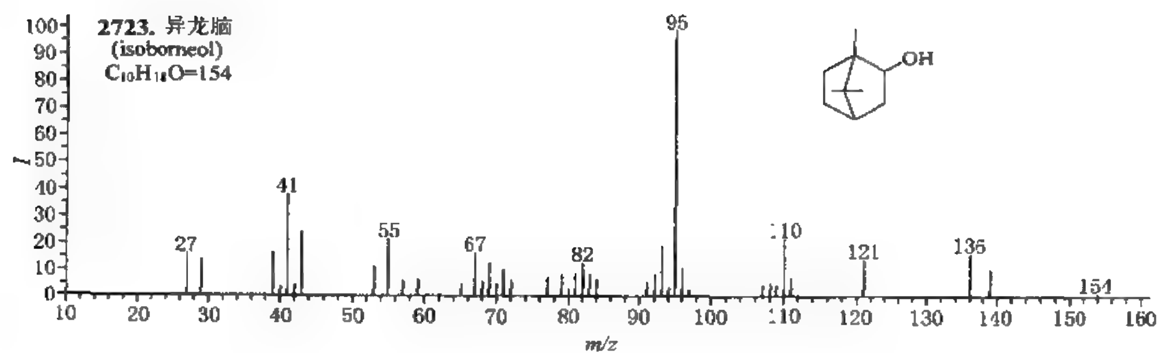



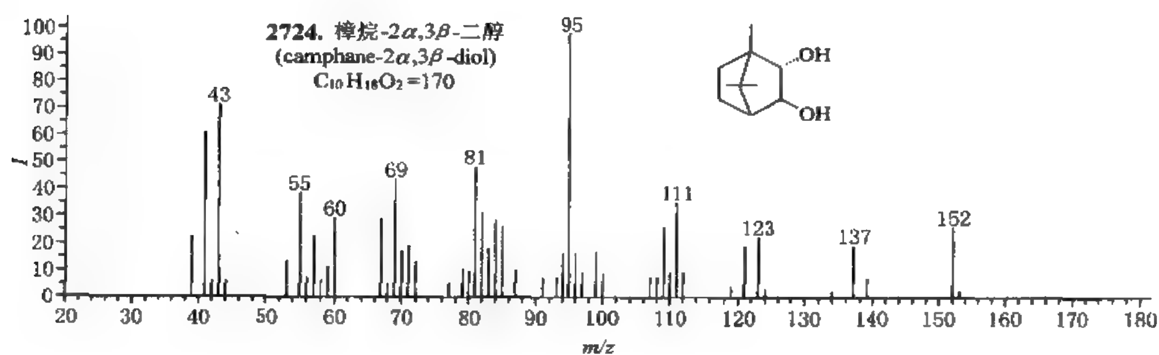

2719. 1S-樟脑
(1S-camphor)
$C_{10}H_{16}O$=152
I
m/z

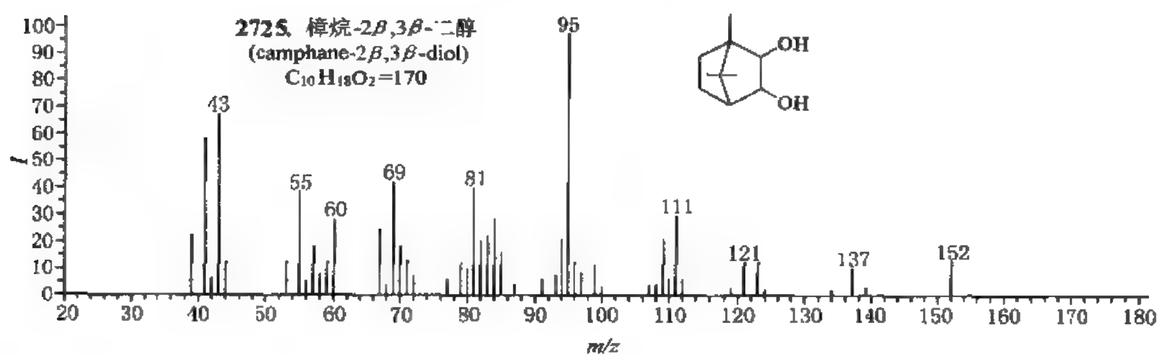

2720. 1R-表樟脑
(1R-epicamphor)
$C_{10}H_{16}O$=152
I
m/z

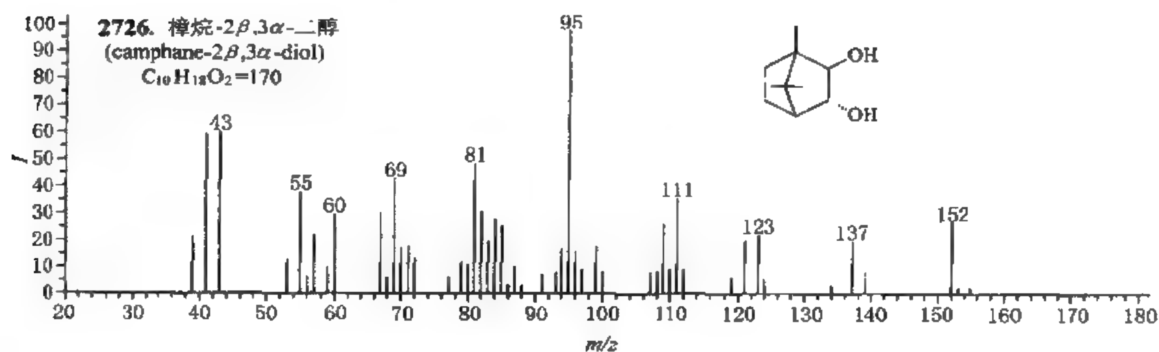

2721. 1S-表樟脑
(1S-epicamphor)
$C_{10}H_{16}O$=152
I
m/z

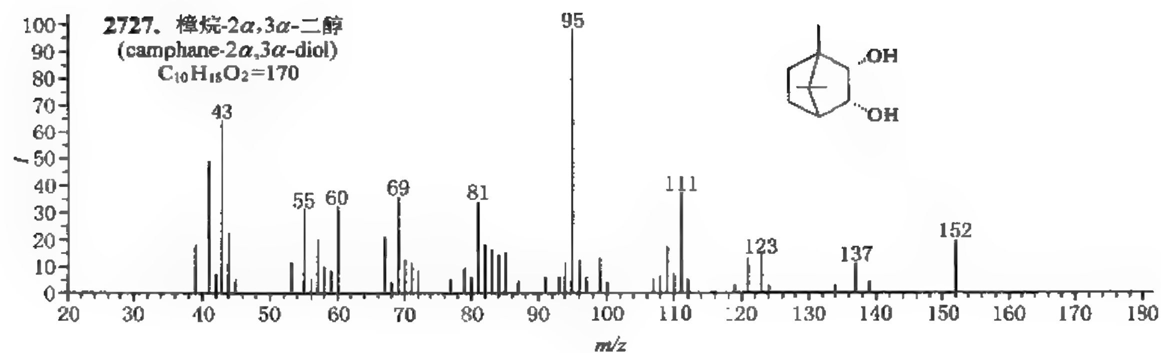

2722. 龙脑
(borneol)
$C_{10}H_{18}O$=154
OH
I
m/z


2723. 异龙脑
(isoborneol)
$C_{10}H_{18}O$=154
OH
95
41
27
55
67
82
110
121
136
154
I
m/z

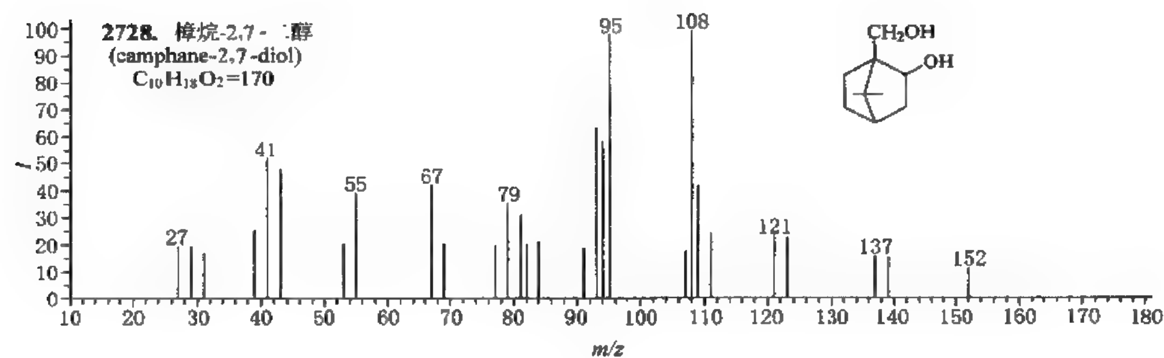

2724. 樟烷-2α,3β-二醇
(camphane-2α,3β-diol)
$C_{10}H_{18}O_2$=170
OH
OH
95
43
55
60
69
81
111
123
137
152
I
m/z


2725. 樟烷-2β,3β-二醇
(camphane-2β,3β-diol)
$C_{10}H_{18}O_2$=170
OH
OH
95
43
55
60
69
81
111
121
137
152
I
m/z

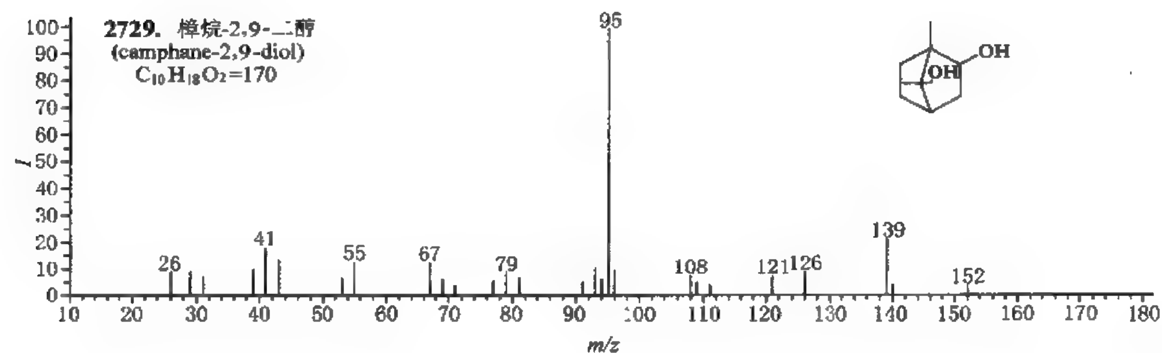

2726. 樟烷-2β,3α-二醇
(camphane-2β,3α-diol)
$C_{10}H_{18}O_2$=170
OH
OH
95
43
55
60
69
81
111
123
137
152
I
m/z



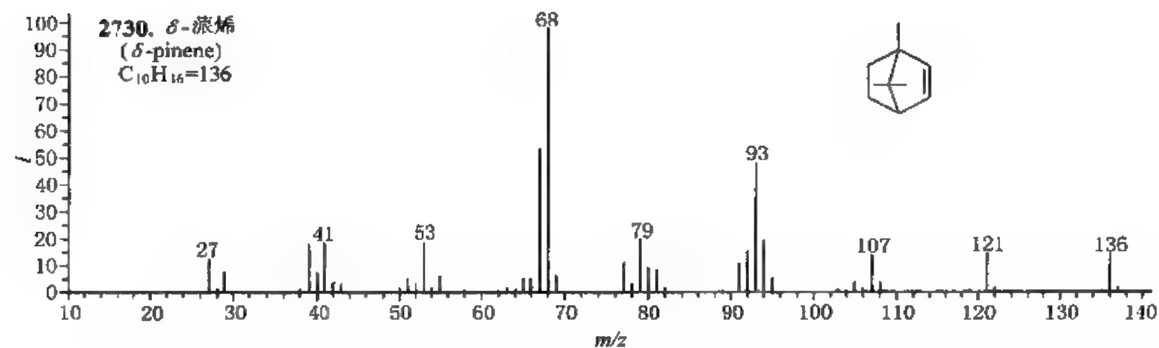
2727. 樟烷-2α,3α-二醇
(camphane-2α,3α-diol)
C10H18O2=170
OH
OH
95
43
55
60
69
81
111
123
137
152
I
m/z

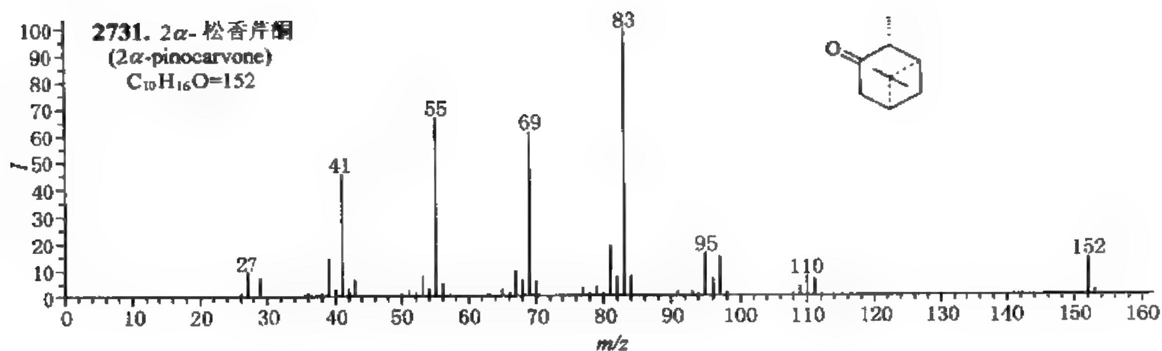
2728. 樟烷-2,7-二醇
(camphane-2,7-diol)
C10H18O2=170
CH2OH
OH
95
108
27
41
55
67
79
121
137
152
I
m/z

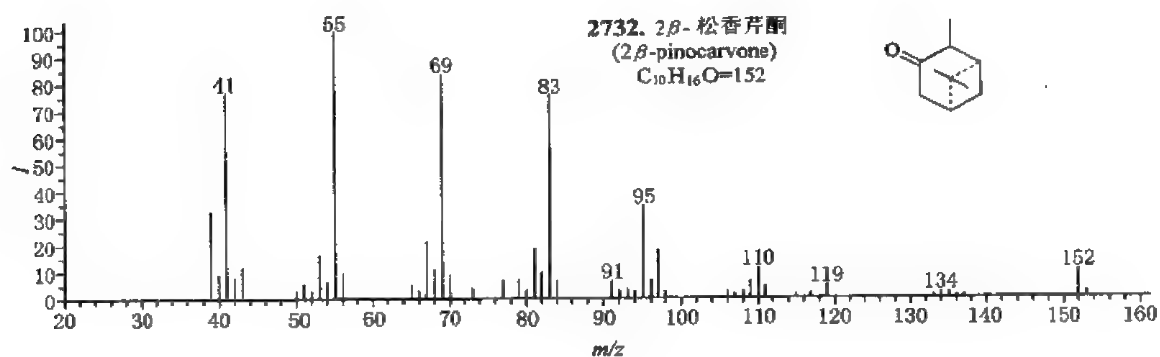



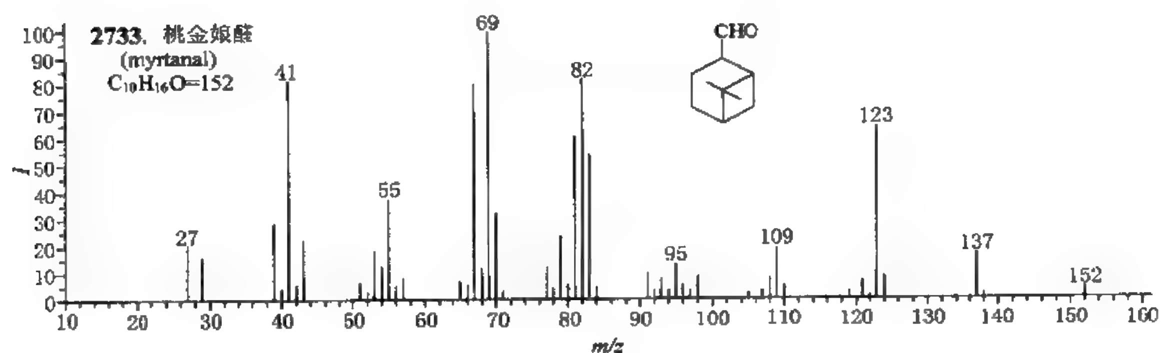
2729. 樟烷-2,9-二醇
(camphane-2,9-diol)
C10H18O2=170
OH
OH
95
26
41
55
67
79
108
121
126
139
152
I
m/z

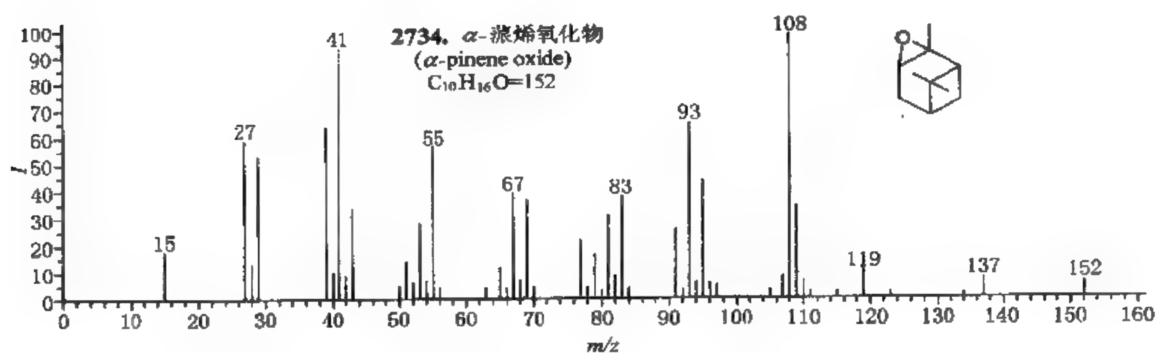



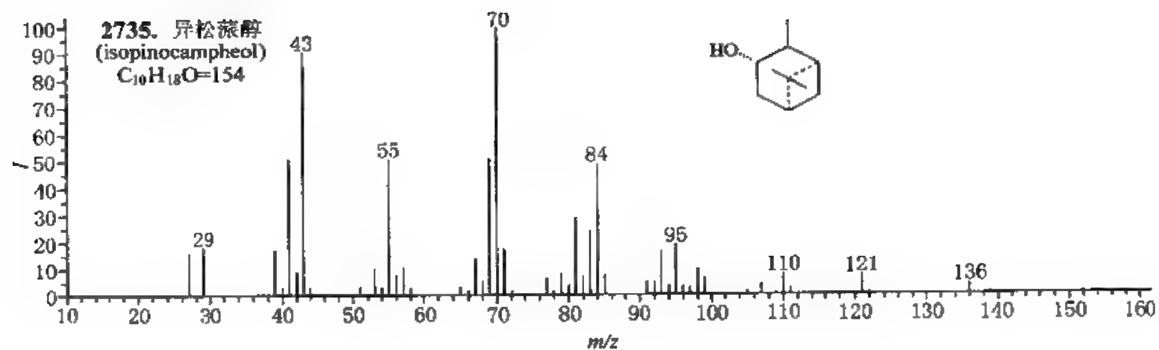
2730. δ-蒎烯
(δ-pinene)
C10H16=136
68
93
27
41
53
79
107
121
136
I
m/z

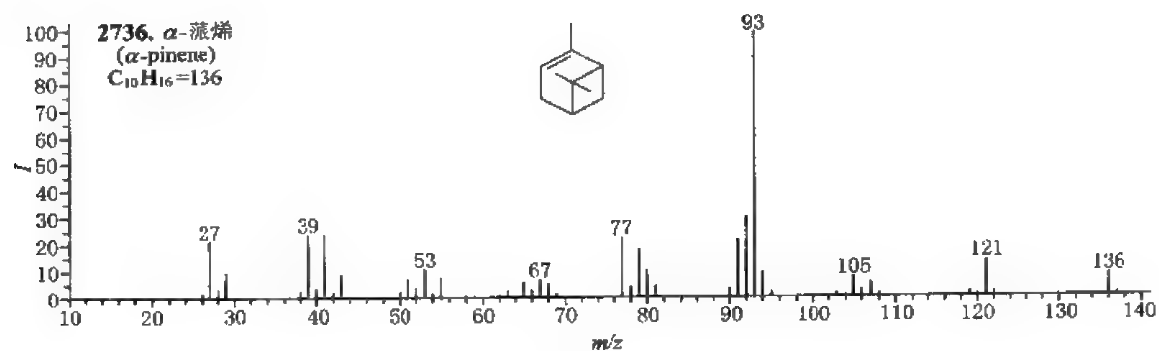

2731. 2α-松香芹酮
(2α-pinocarvone)
$C_{10}H_{16}O$=152
O
I
m/z
27
41
55
69
83
95
110
152

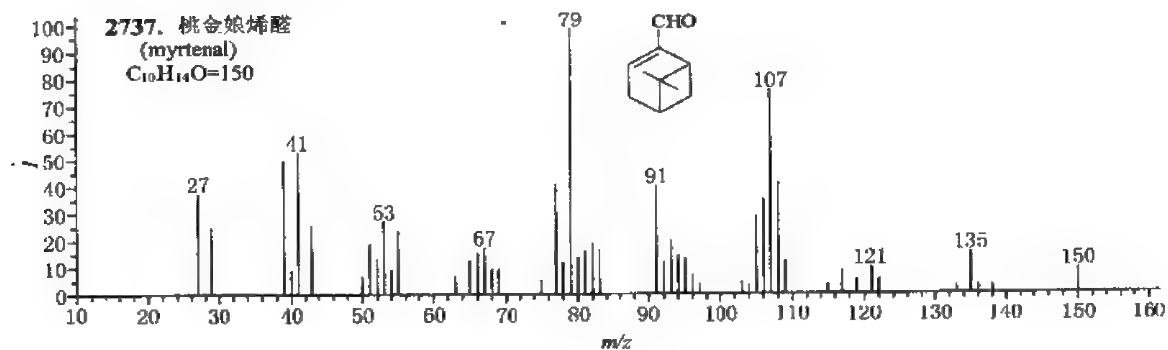

2732. 2β-松香芹酮
(2β-pinocarvone)
$C_{10}H_{16}O$=152
O
I
m/z
41
55
69
83
91
95
110
119
134
152

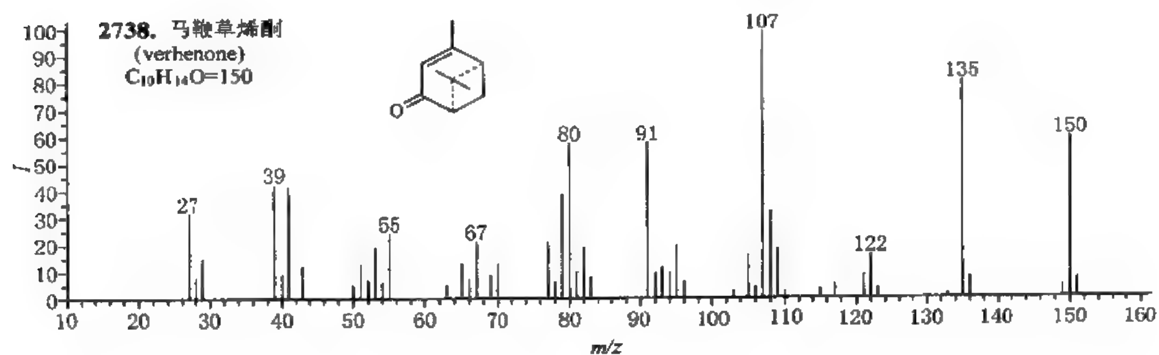

2733. 桃金娘醛
(myrtanal)
$C_{10}H_{16}O$=152
CHO
I
m/z
27
41
55
69
82
95
109
123
137
152

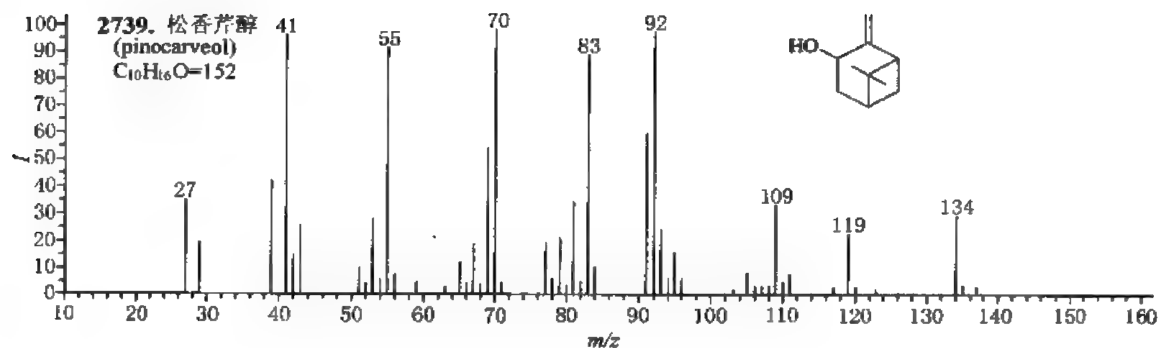

2734. α-蒎烯氧化物
(α-pinene oxide)
$C_{10}H_{16}O$=152
O
I
m/z
15
27
41
55
67
83
93
108
119
137
152


2735. 异松莰醇
(isopinocampheol)
$C_{10}H_{18}O$=154
HO
I
m/z
29
43
55
70
84
95
110
121
136

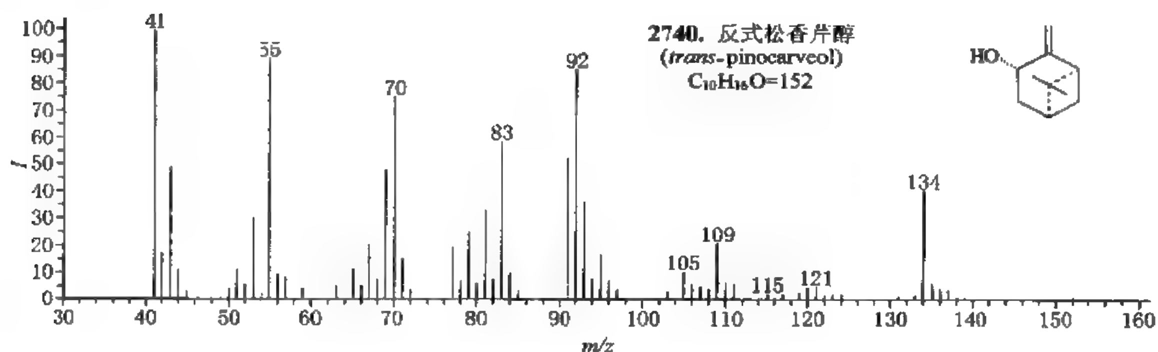

2736. α-莰烯
(α-pinene)
$C_{10}H_{16}$=136
I
m/z
27
39
53
67
77
93
105
121
136


2737. 桃金娘烯醛
(myrtenal)
$C_{10}H_{14}O$=150
CHO
I
m/z
27
41
53
67
79
91
107
121
135
150

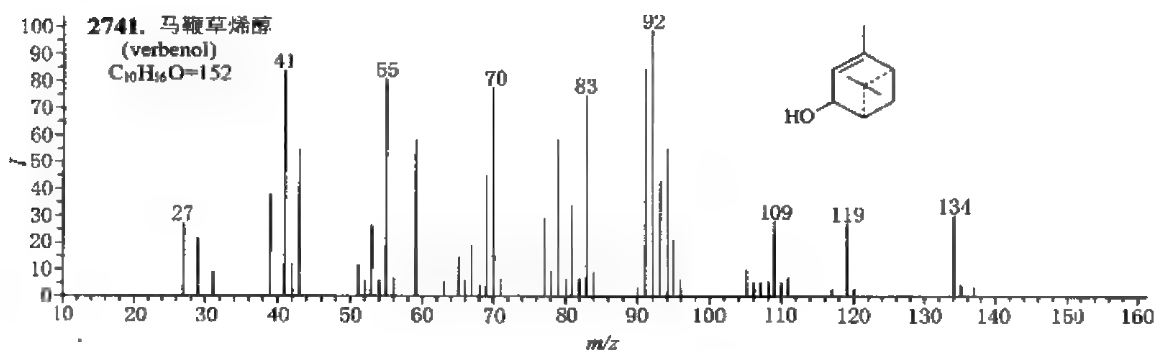

2738. 马鞭草烯酮
(verhenone)
$C_{10}H_{14}O$=150
O
I
m/z
27
39
55
67
80
91
107
122
135
150



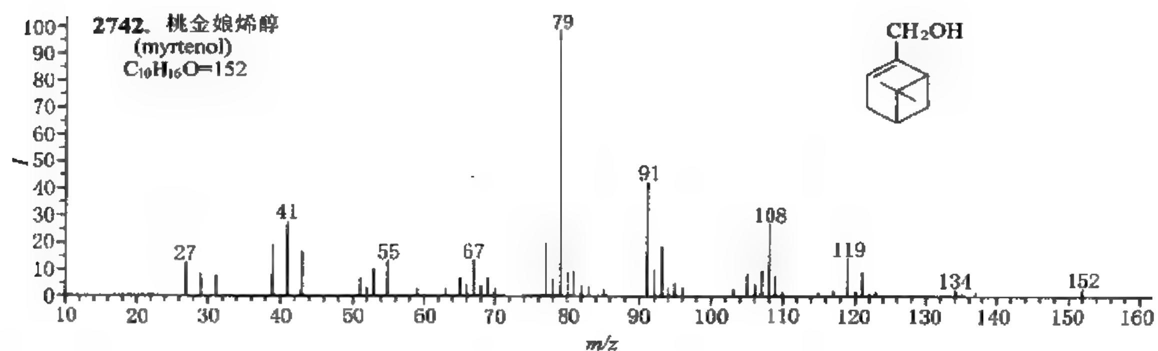
2739. 松香芹醇
(pinocarveol)
$C_{10}H_{16}O$=152
HO
41
55
70
83
92
27
109
119
134
I
m/z

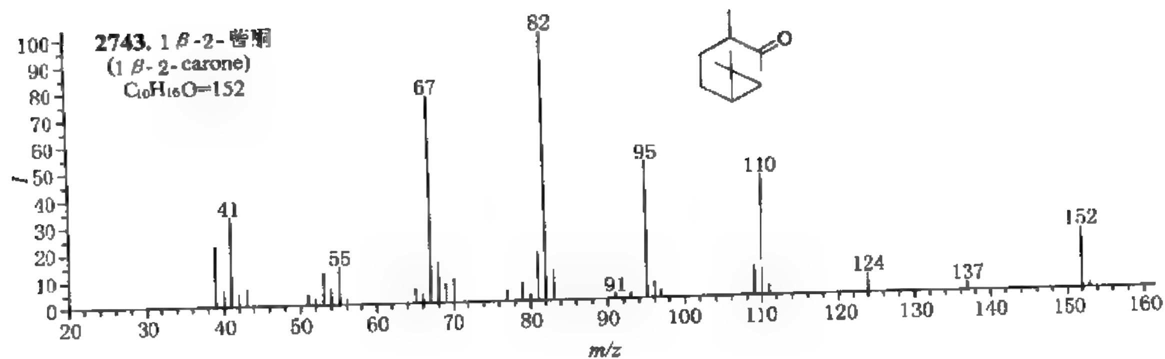
2740. 反式松香芹醇
(trans-pinocarveol)
$C_{10}H_{16}O$=152
HO
41
55
70
83
92
134
109
105
115
121
I
m/z

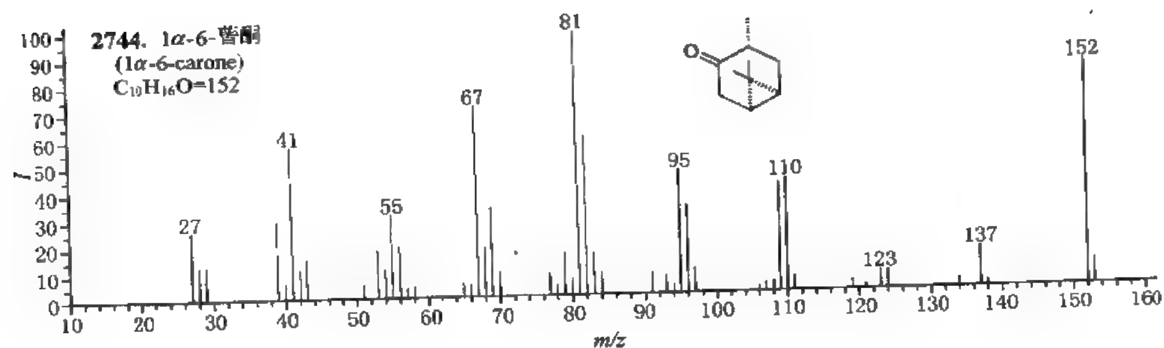



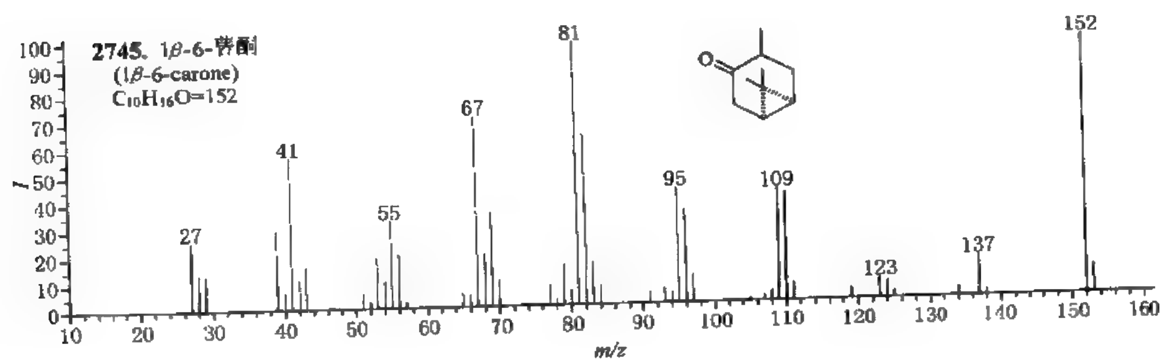
2741. 马鞭草烯醇
(verbenol)
$C_{10}H_{16}O$=152
HO
92
41
55
70
83
27
109
119
134
I
m/z

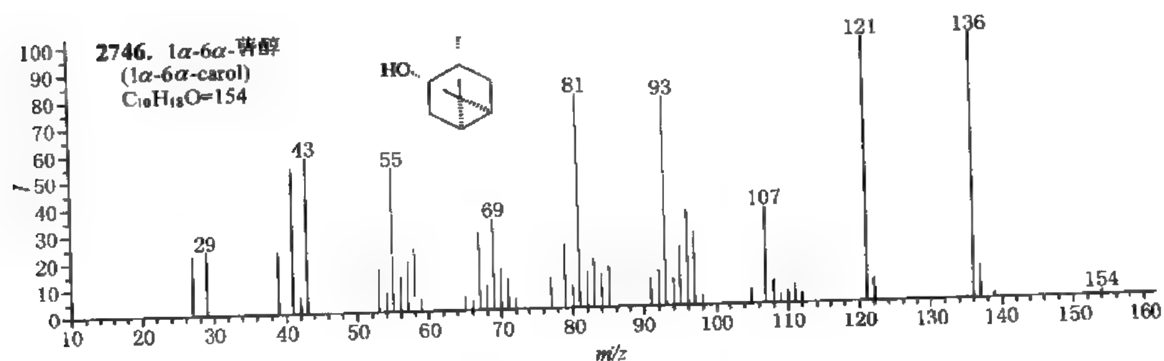



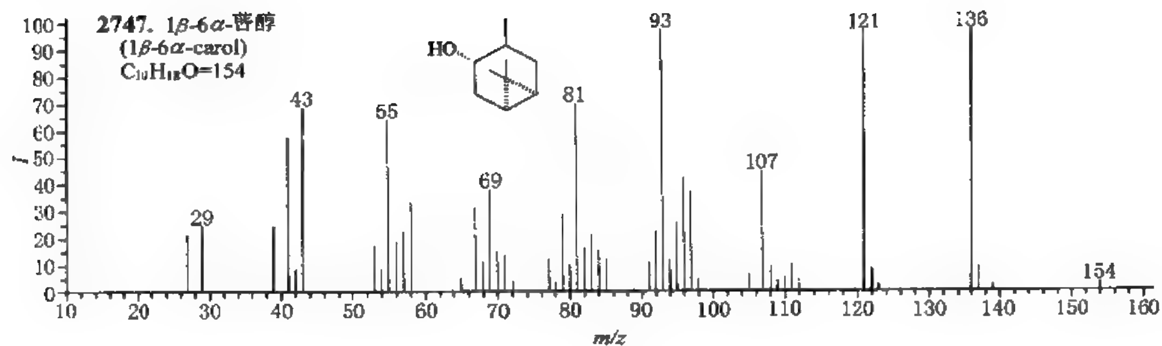
2742. 桃金娘烯醇
(myrtenol)
$C_{10}H_{16}O$=152
$CH_2OH$
79
91
41
108
27
55
67
119
134
152
I
m/z

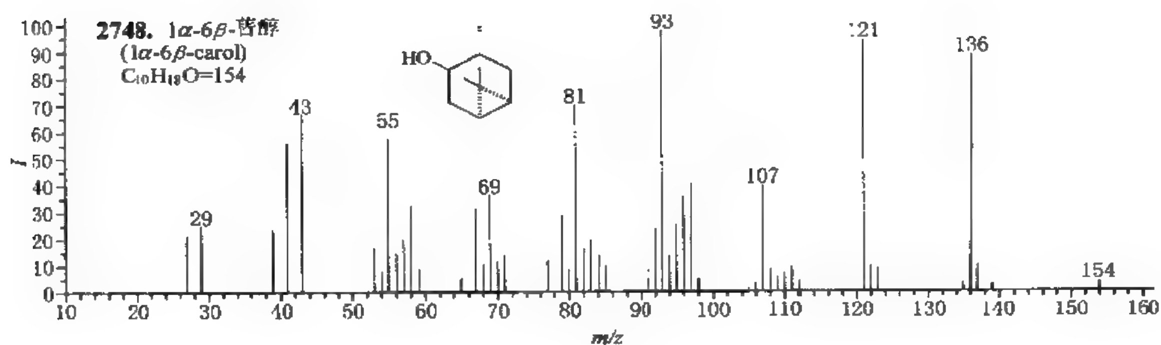

2743. 1β-2-蒈酮
(1β-2-carone)
C10H16O=152
82
67
95
110
41
152
55
124
137
91
I
m/z

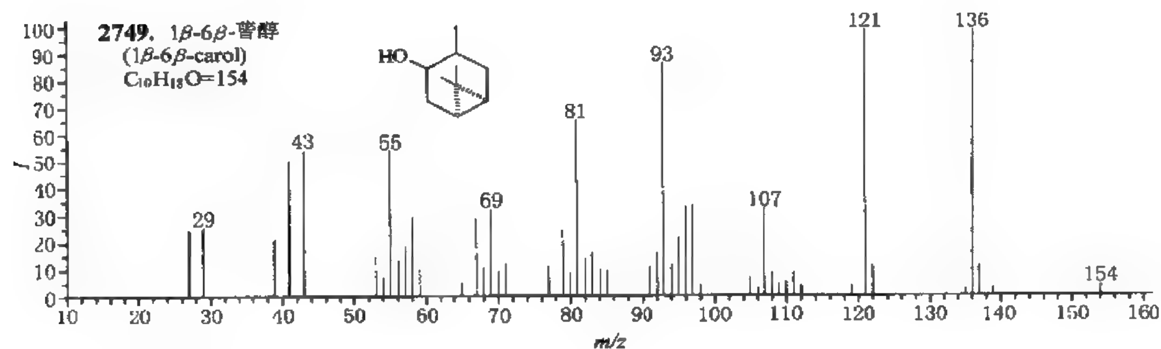

2744. 1α-6-蒈酮
(1α-6-carone)
C10H16O=152
81
152
67
41
95
110
55
27
137
123
I
m/z

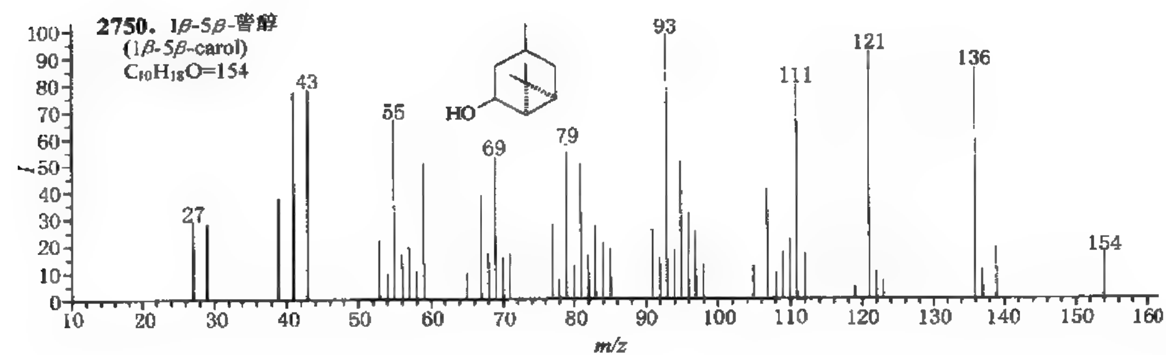

2745. 1β-6-蒈酮
(1β-6-carone)
C10H16O=152
81
152
67
41
95
109
55
27
137
123
I
m/z

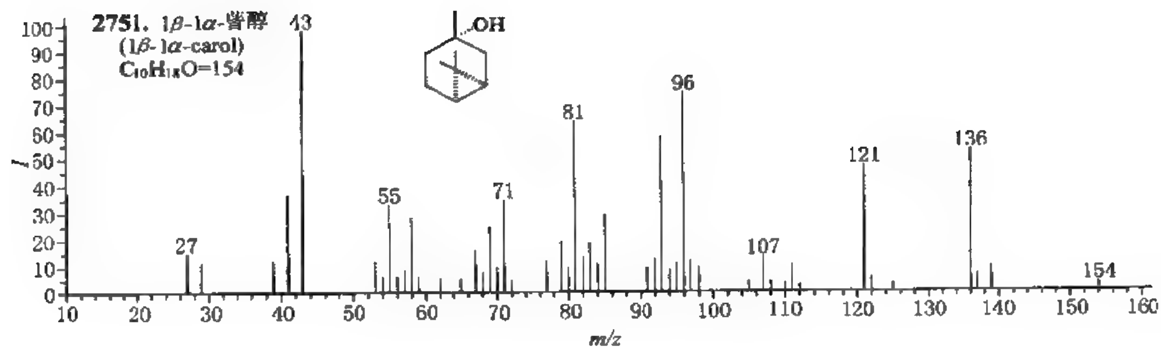

2746. 1α-6α-蒈醇
(1α-6α-carol)
C10H18O=154
HO
121
136
81
93
43
55
69
107
29
154
I
m/z

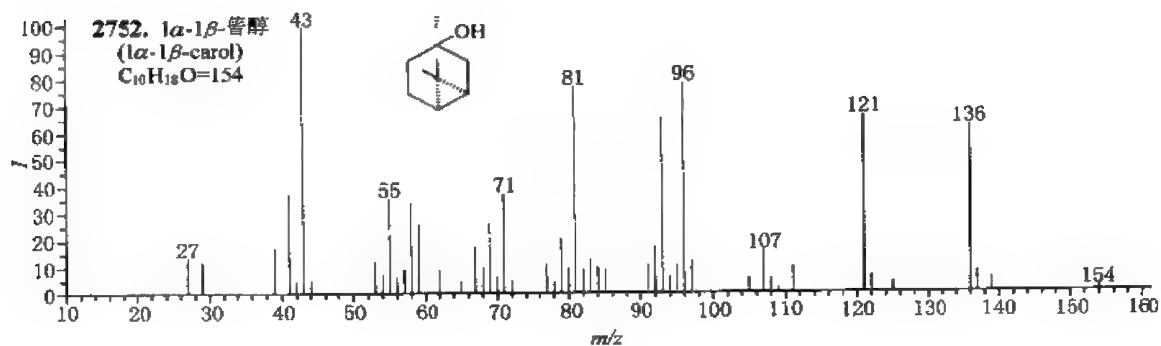

2747. 1β-6α-蒈醇
(1β-6α-carol)
C10H18O=154
HO
I
m/z
29
43
55
69
81
93
107
121
136
154

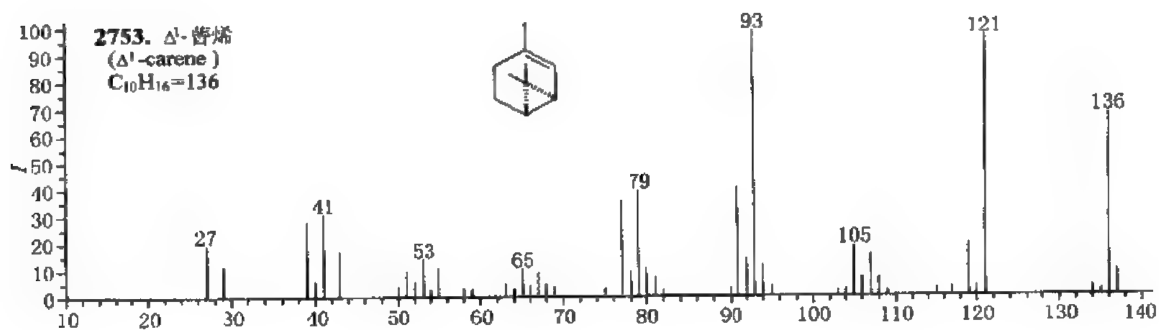

2748. 1α-6β-蒈醇
(1α-6β-carol)
C10H18O=154
HO
I
m/z
29
43
55
69
81
93
107
121
136
154

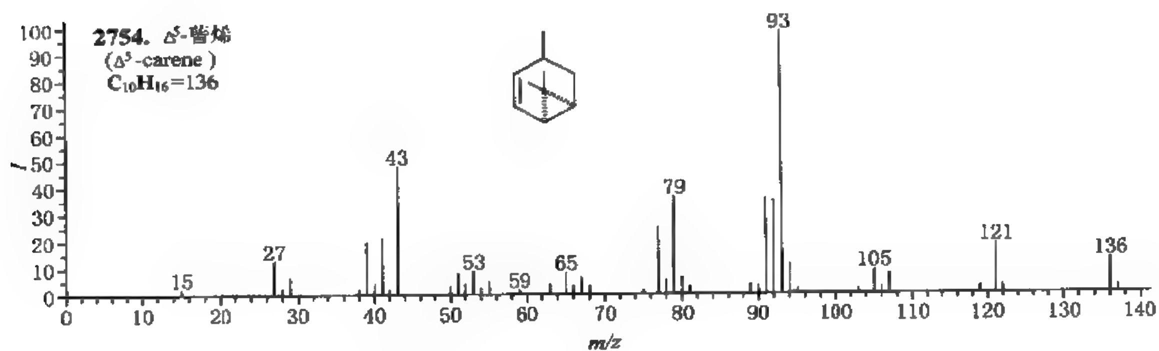

2749. 1β-6β-蒈醇
(1β-6β-carol)
C10H18O=154
HO
I
m/z
29
43
55
69
81
93
107
121
136
154

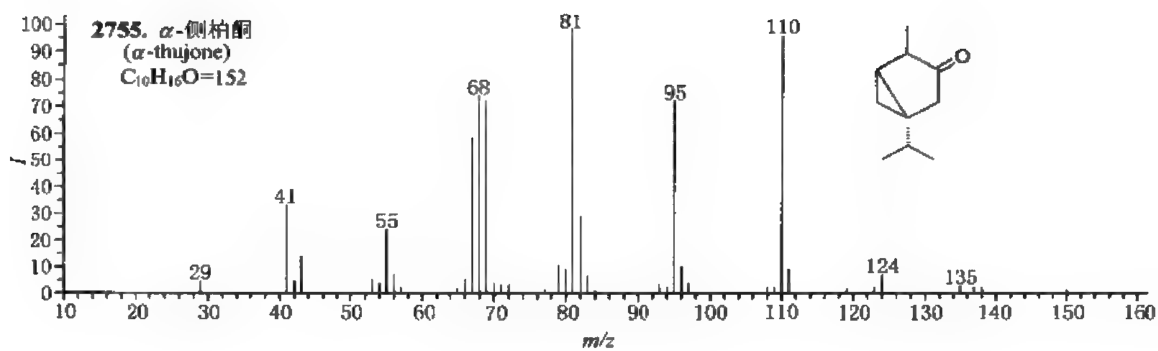

2750. 1β-5β-蒈醇
(1β-5β-carol)
C10H18O=154
HO
I
m/z
27
43
55
69
79
93
111
121
136
154

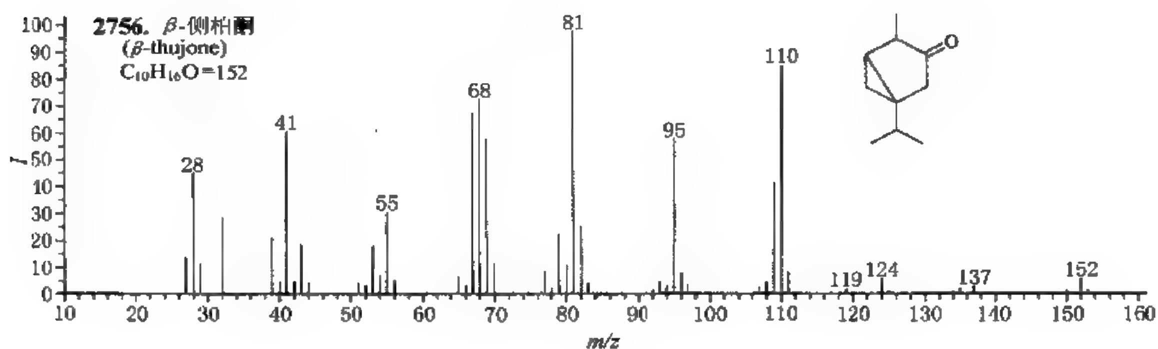

2751. 1β-1α-蒈醇
(1β-1α-carol)
C10H18O=154
OH
43
96
81
136
121
55
71
27
107
154
I
m/z

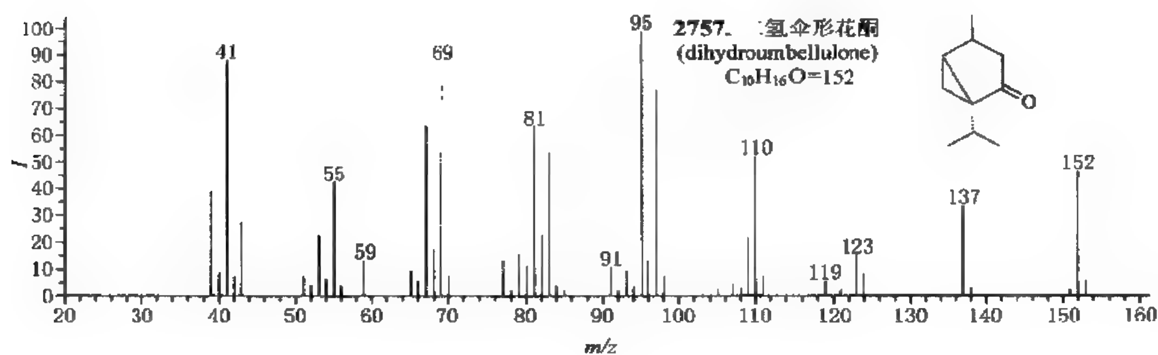

2752. 1α-1β-蒈醇
(1α-1β-carol)
C10H18O=154
OH
43
81
96
121
136
55
71
27
107
154
I
m/z

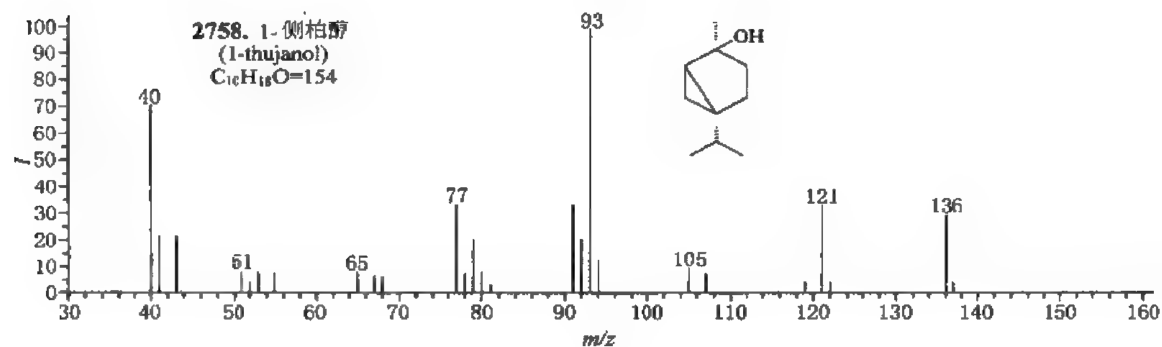

2753. Δ1-蒈烯
(Δ1-carene)
C10H16=136
93
121
136
79
41
27
53
65
105
I

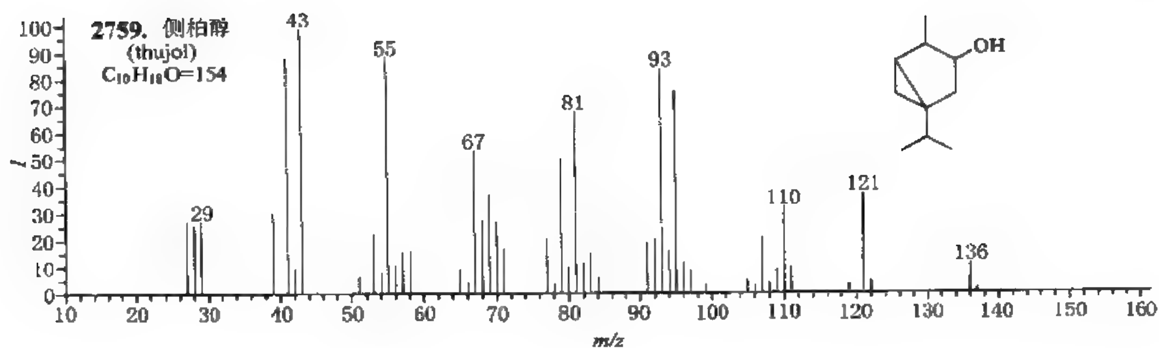

2754. Δ5-蒈烯
(Δ5-carene)
C10H16=136
93
43
79
27
15
53
59
65
105
121
136
I
m/z

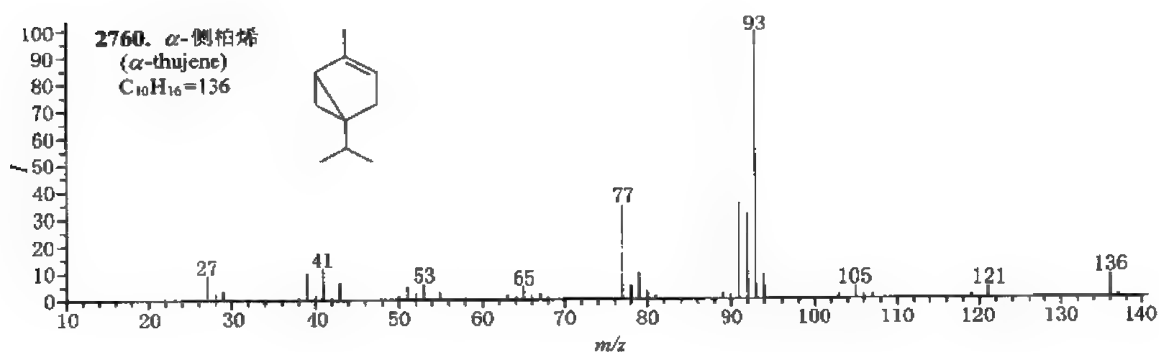

2755. α-侧柏酮
(α-thujone)
C10H16O=152
I
m/z

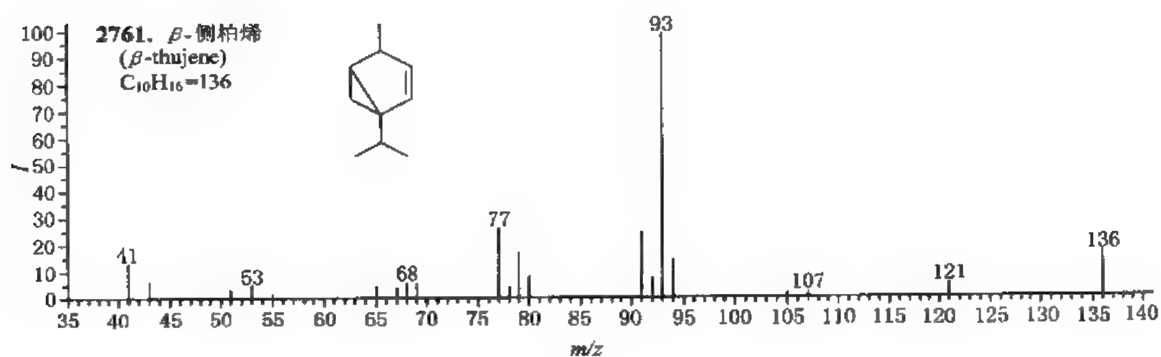

2756. β-侧柏酮
(β-thujone)
C10H16O=152
I
m/z

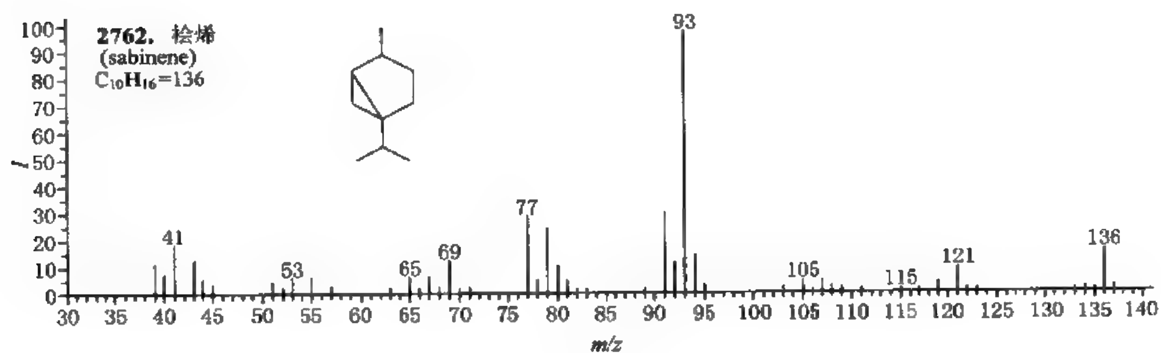

2757. 二氢伞形花酮
(dihydroumbellulone)
C10H16O=152
I
m/z

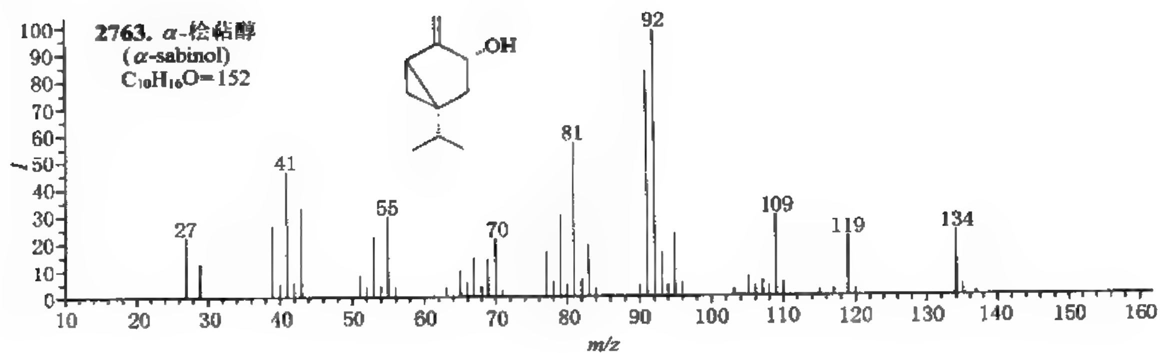

2758. 1-侧柏醇
(1-thujanol)
C10H18O=154
OH
I
m/z

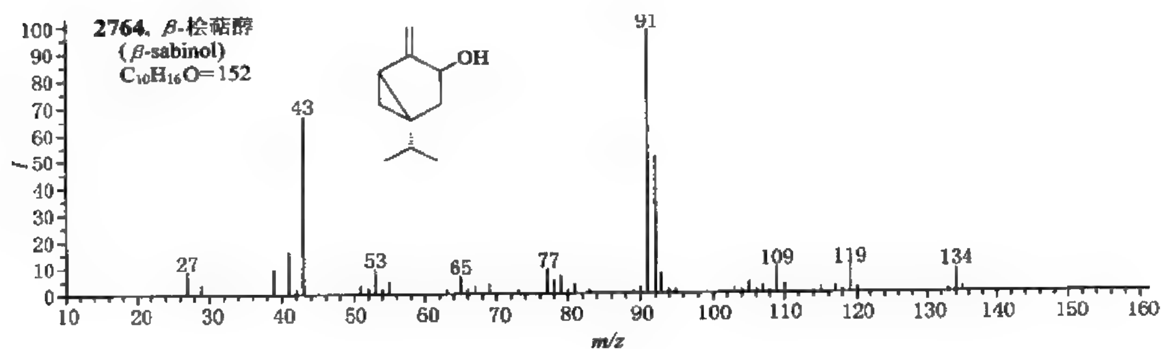

2759. 侧柏醇
(thujol)
$C_{10}H_{18}O$=154
OH
43
55
93
81
67
110
121
29
136
I
m/z

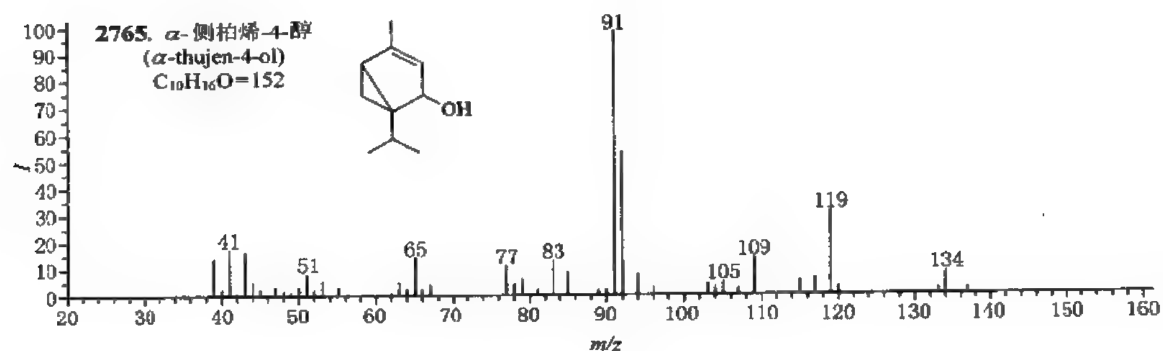

2760. α-侧柏烯
(α-thujene)
$C_{10}H_{16}$=136
93
77
27
41
53
65
105
121
136
I
m/z

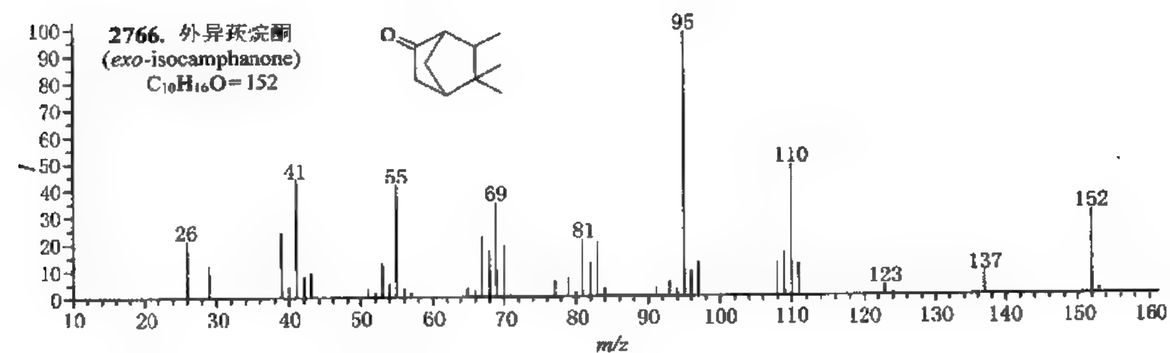

2761. β-侧柏烯
(β-thujene)
$C_{10}H_{16}$=136
93
77
41
53
68
107
121
136
I
m/z

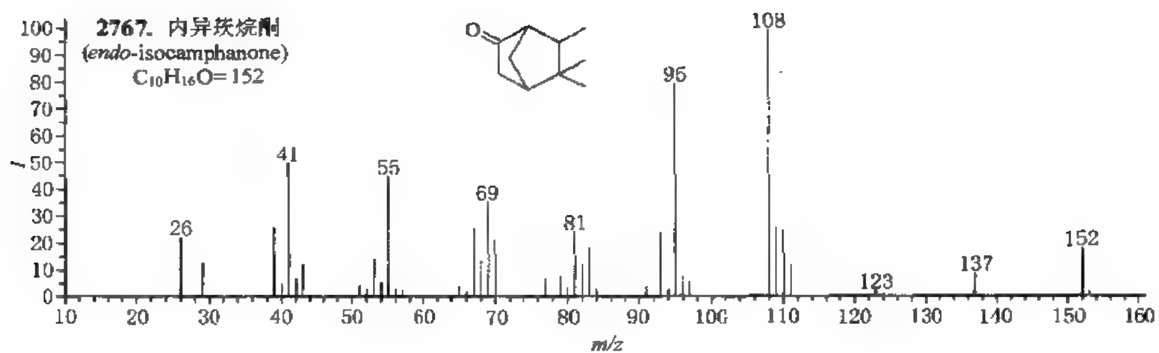

2762. 桧烯
(sabinene)
$C_{10}H_{16}$=136
93
77
41
53
65
69
105
115
121
136
I
m/z

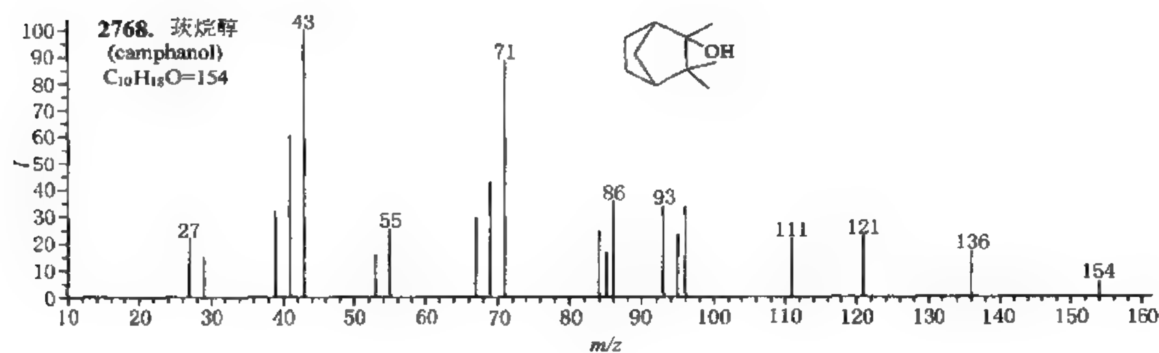

2763. α-桧萜醇
(α-sabinol)
C10H16O=152
OH
I
m/z

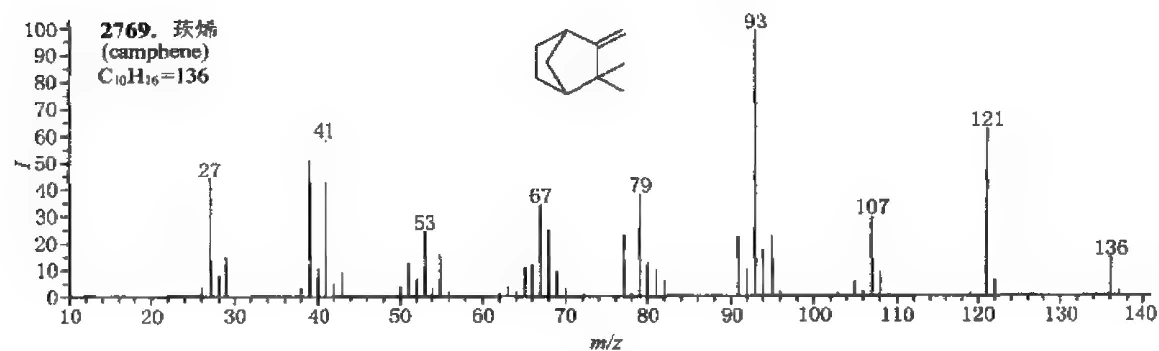

2764. β-桧萜醇
(β-sabinol)
C10H16O=152
OH
I
m/z

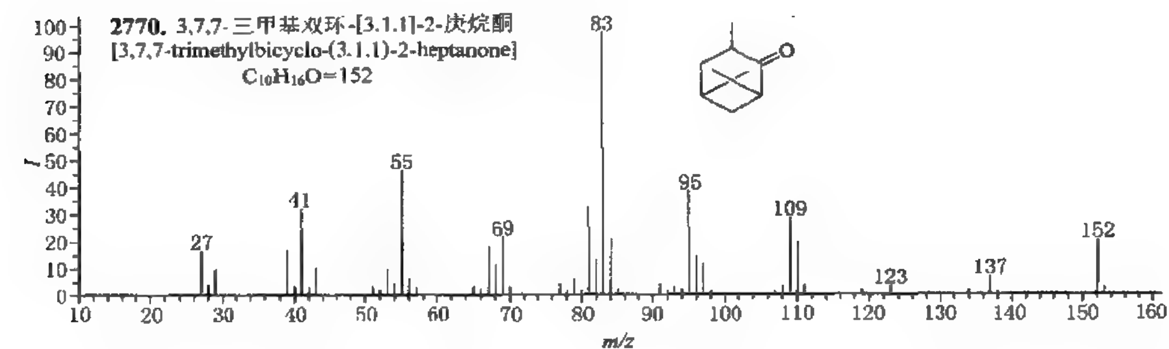

2765. α-侧柏烯-4-醇
(α-thujen-4-ol)
C10H16O=152
OH
I
m/z

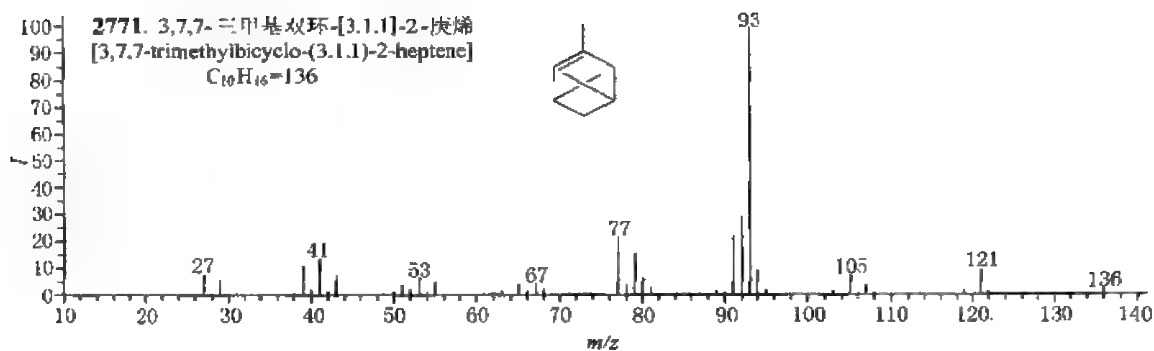

2766. 外异莰烷酮
(exo-isocamphanone)
C10H16O=152
O
I
m/z

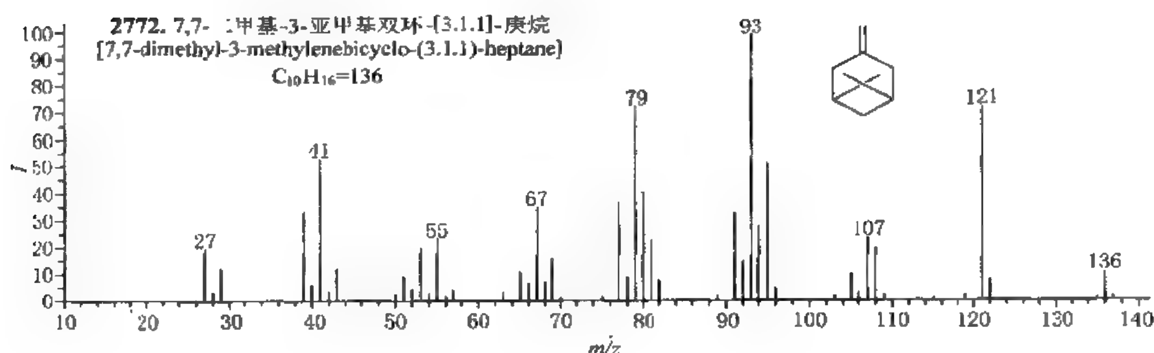

2767. 内异莰烷酮
(*endo*-isocamphanone)
C10H16O=152
O
108
95
41
55
69
81
26
152
137
123
I
m/z

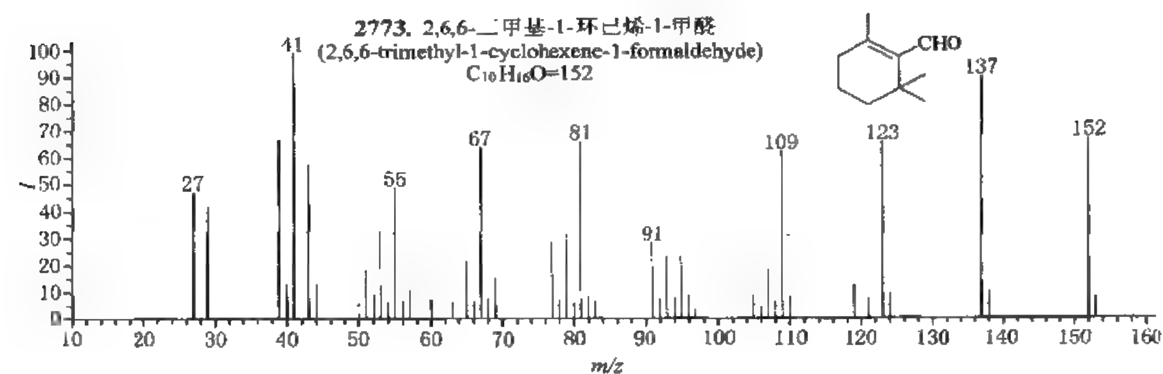

2768. 莰烷醇
(camphanol)
C10H18O=154
OH
43
71
86
93
55
27
111
121
136
154
I
m/z

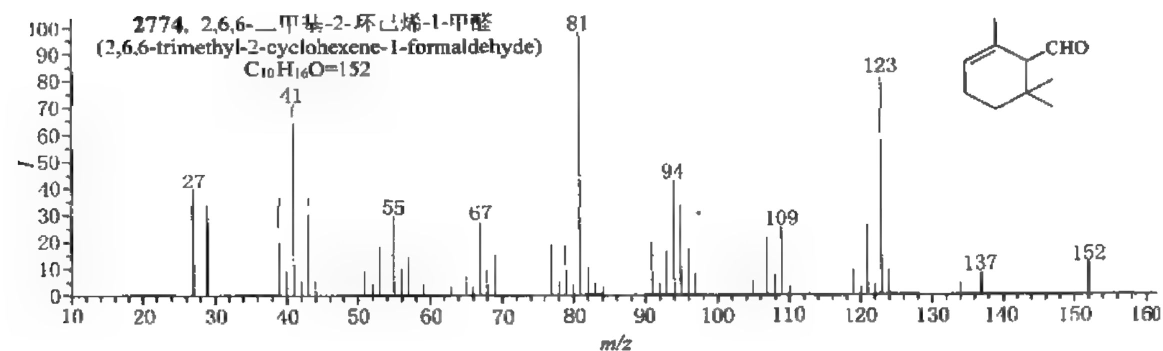

2769. 莰烯
(camphene)
C10H16=136
93
121
41
27
79
67
53
107
136
I
m/z


2770. 3,7,7-三甲基双环-[3.1.1]-2-庚烷酮
[3,7,7-trimethylbicyclo-(3.1.1)-2-heptanone]
C10H16O=152
O
83
55
95
41
109
69
27
152
137
123
I
m/z


2771. 3,7,7-三甲基双环-[3.1.1]-2-庚烯
[3,7,7-trimethylbicyclo-(3.1.1)-2-heptene]
C10H16=136
93
77
41
27
53
67
105
121
136
m/z


2772. 7,7-二甲基-3-亚甲基双环-[3.1.1]-庚烷
[7,7-dimethyl-3-methylenebicyclo-(3.1.1)-heptane]
C10H16=136
93
79
121
41
67
55
27
107
136
m/z


2773. 2,6,6-三甲基-1-环己烯-1-甲醛
(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexene-1-formaldehyde)
C10H16O=152
CHO
41
137
67
81
123
152
109
27
55
91
m/z


2774. 2,6,6-三甲基-2-环己烯-1-甲醛
(2,6,6-trimethyl-2-cyclohexene-1-formaldehyde)
C10H16O=152
CHO
81
123
41
94
27
55
67
109
137
152
m/z

**2775.** 2,6,6-三甲基-1,3-环己二烯-1-甲醛
(2,6,6-trimethyl-1,3-cyclohexadiene-1-formaldehyde)
$C_{10}H_{14}O=150$

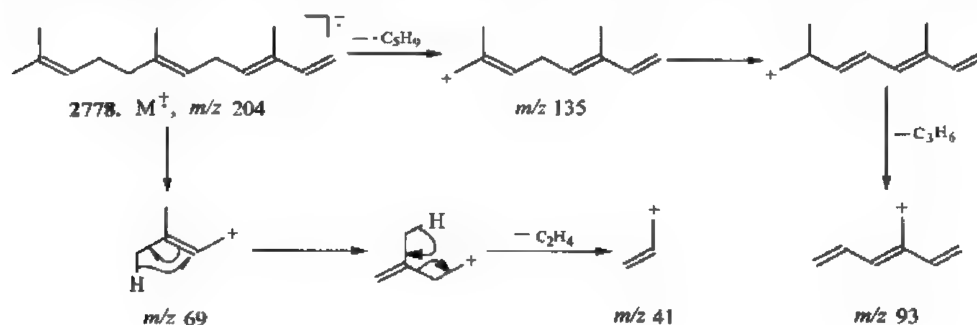
**2776.** 2,6,6-三甲基-2-乙烯基四氢吡喃
(2,6,6-trimethyl-2-ethenyltetrahydropyran)
$C_{10}H_{18}O=154$

**2777.** 双花醇
(shuanghuaol)
$C_{10}H_{18}O_2=170$

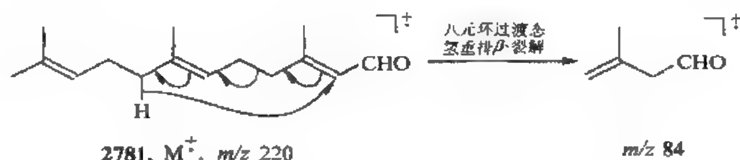
## 第二节 倍半萜类

### 一、麝子油烷类

(1) 金合欢烯类（2778～2780）都有离子 $m/z$ 93、69 和 $m/z$ 41，其产生方式如下：

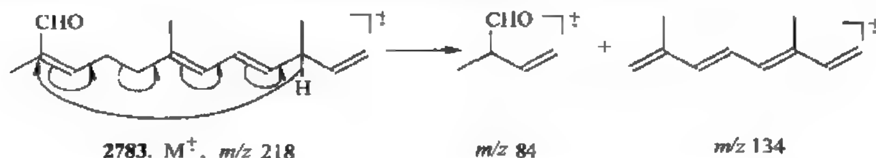


(2) 金合欢醛类(2781,2782)除有强峰 $m/z$ 69 和 $m/z$ 41 外，尚有偶数质量离子 $m/z$ 84，可用八元环过渡态氢重排 $\beta$-裂解来解释：




2781. $M^{+\cdot}$, $m/z$ 220　　　　$m/z$ 84

$\beta$-华报春花醛 (2783) 的类似裂解得到的是离子 $m/z$ 84和 $m/z$ 134 一对互补离子：




2783. $M^{+\cdot}$, $m/z$ 218　　　　$m/z$ 84　　　　$m/z$ 134

(3) 金合欢醇类 (2784～2786) 的八元环过渡态氢重排 $\beta$-裂解，是在 $M-H_2O$ 离子的结构中进行的，产物是离子 $m/z$ 136 ($M-H_2O-C_5H_8$)。

苦橙油醇类 (2787, 2788) 仍然有上述 $M-H_2O-C_5H_8$ 的裂解。

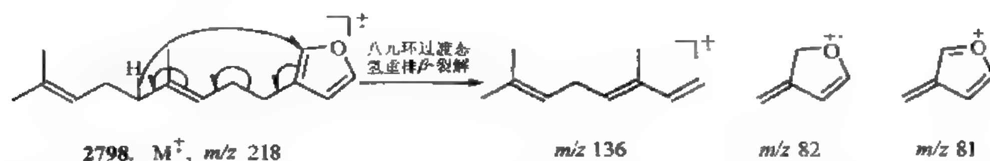
二氢金合欢醇类 (2789～2794) 只有一般性裂解，没有上述的特征裂解。

(4) 金合欢烯酸甲酯类(2795～2797) 都有离子 $m/z$ 114，这也是通过八元环过渡态氢重排 $\beta$-裂解产生的，同时产生的互补离子 $m/z$ 136 较弱：



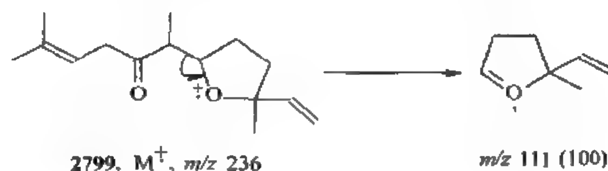

2795～2297, $M^{+\cdot}$, $m/z$ 250　　　　$m/z$ 136　　　　$m/z$ 114

(5) 敦酌拉辛 (2798) 的八元环过渡态氢重排 $\beta$-裂解产生一对互补离子 $m/z$ 136 和 $m/z$ 82，离子 $m/z$ 81 是不转移氢的烯内裂解产物：



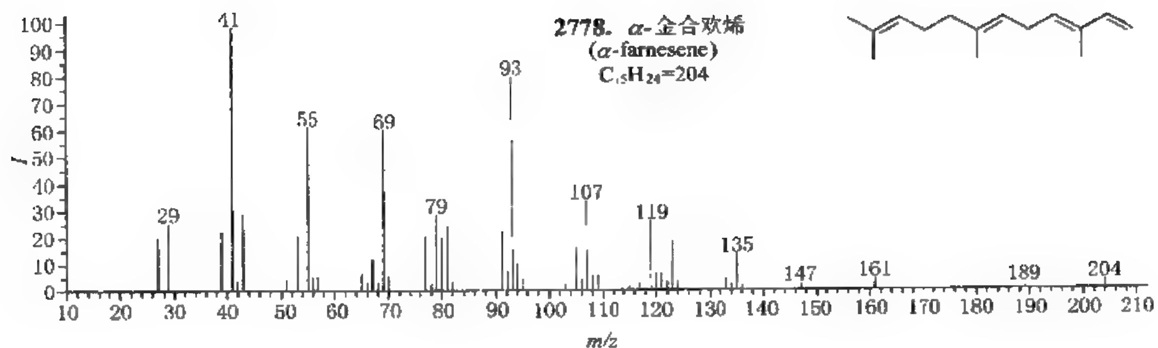

2798. $M^{+\cdot}$, $m/z$ 218　　　　$m/z$ 136　　　　$m/z$ 82　　　　$m/z$ 81

大瓦酮 (2799) 只能进行四氢呋喃环的 $\alpha$-裂解得离子 $m/z$ 111 (基峰)，没有羰基的麦氏重排裂解发生：

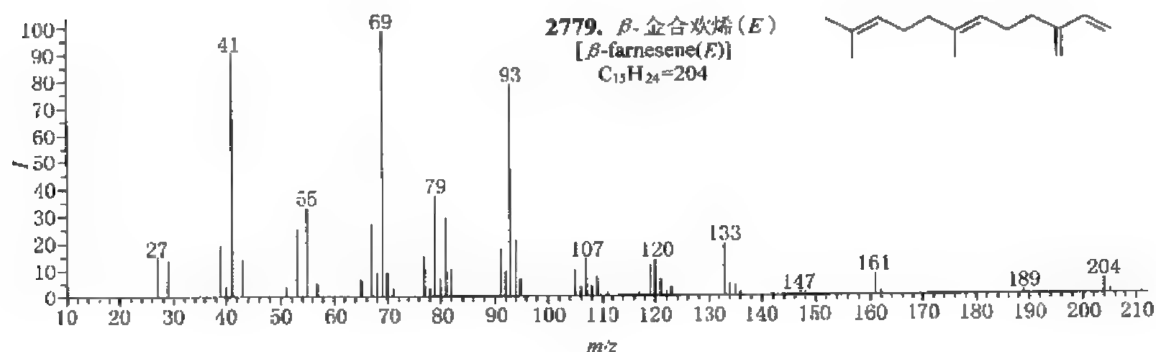



2799. $M^{+\cdot}$, $m/z$ 236　　　　$m/z$ 111 (100)

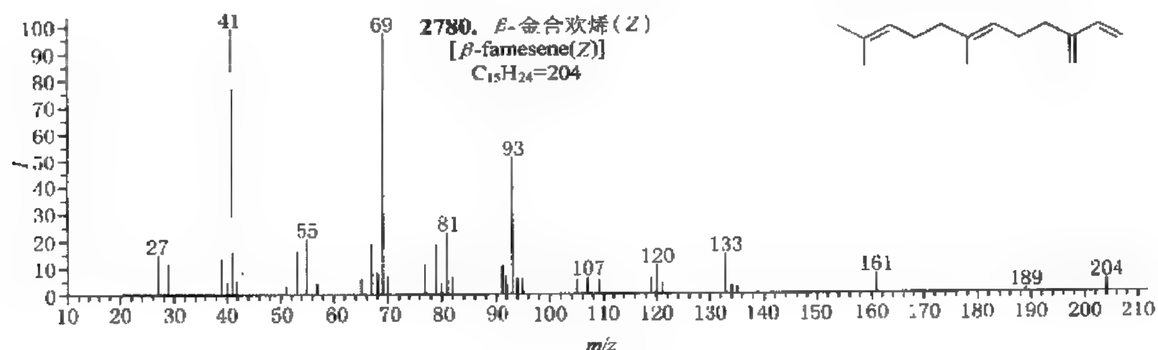
脱落酸甲酯 (2800) 的离子 $m/z$ 190 难以解释。



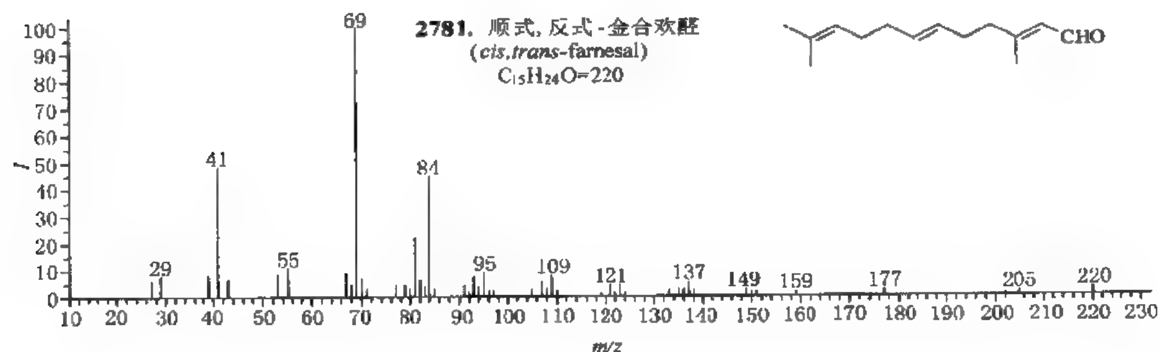
**2778.** α-金合欢烯
(α-farnesene)
$C_{15}H_{24}$=204



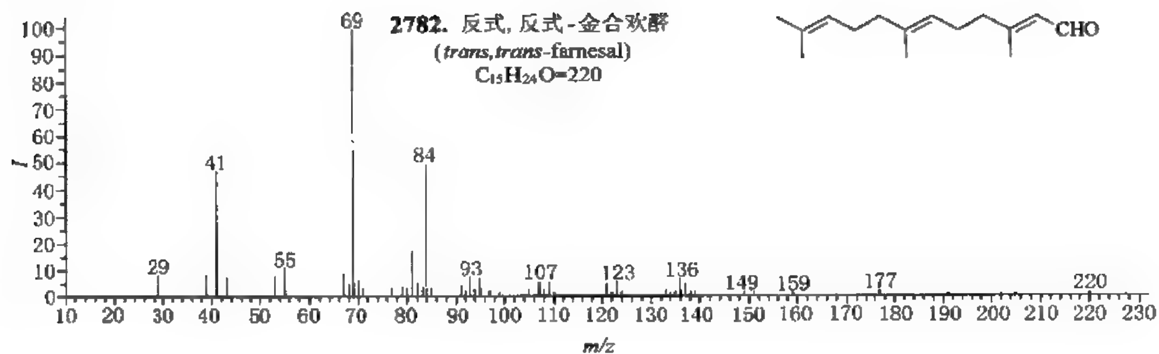
**2779.** β-金合欢烯(*E*)
[β-farnesene(*E*)]
$C_{15}H_{24}$=204

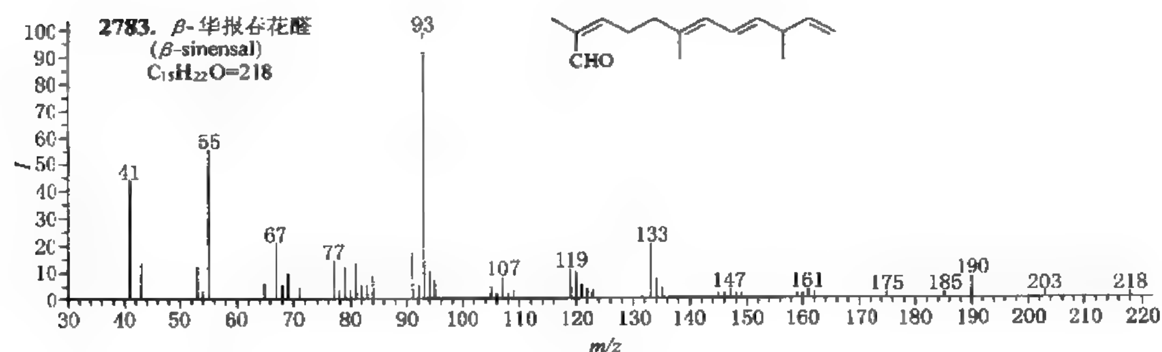


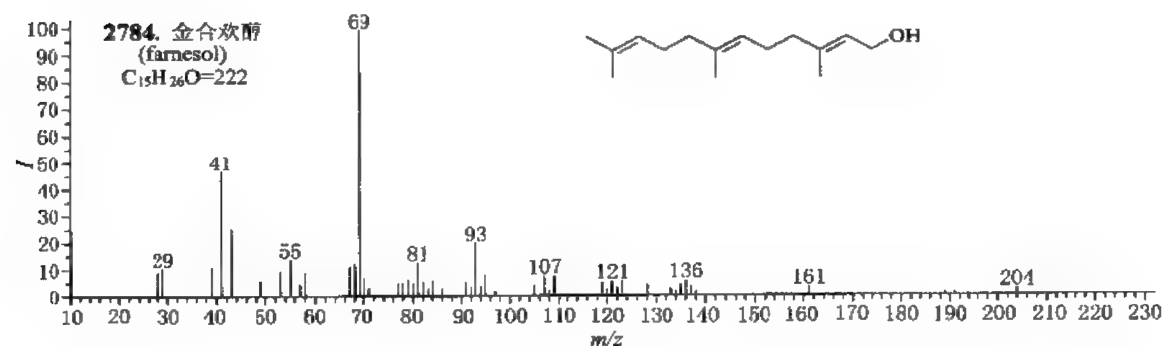
**2780.** β-金合欢烯(*Z*)
[β-farnesene(*Z*)]
$C_{15}H_{24}$=204

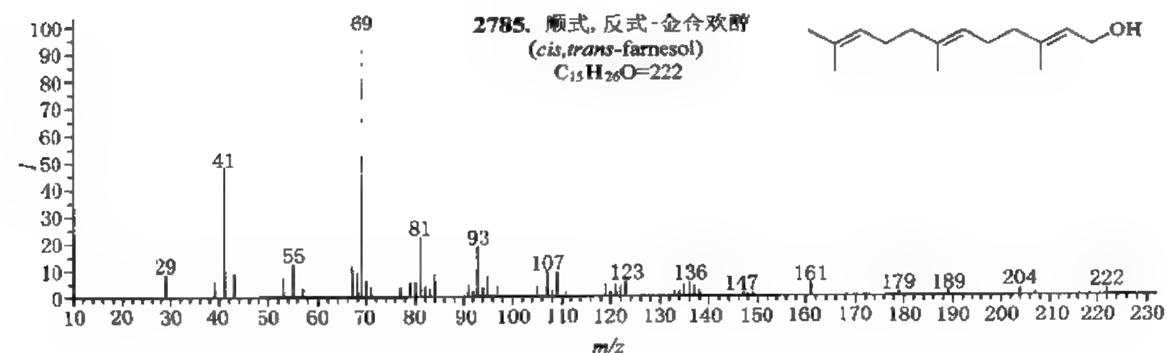


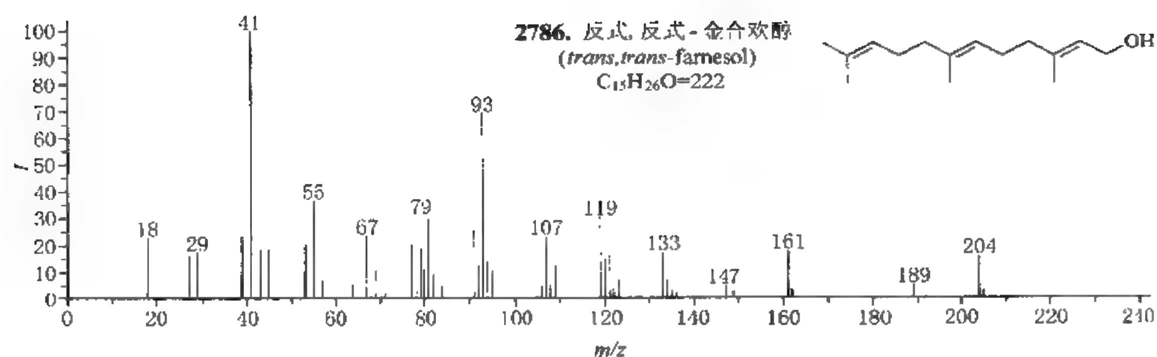
**2781.** 顺式,反式-金合欢醛
(*cis,trans*-farnesal)
$C_{15}H_{24}O$=220

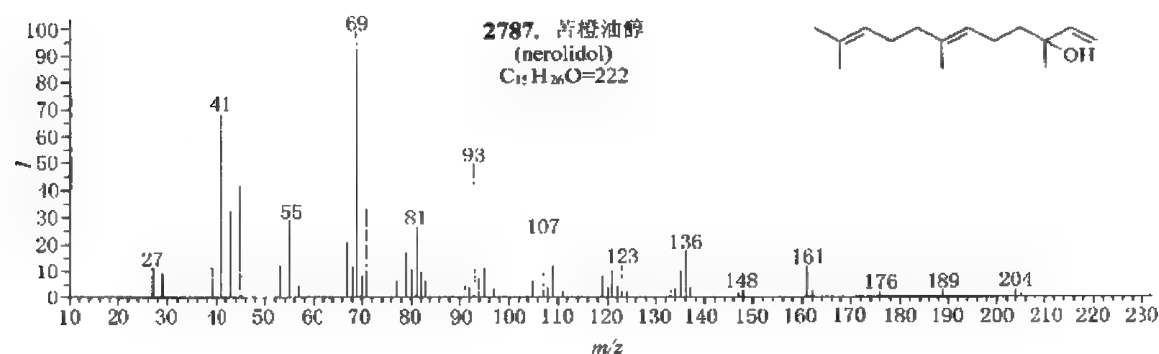

2782. 反式,反式-金合欢醛
(trans,trans-farnesal)
C15H24O=220
CHO
I
m/z

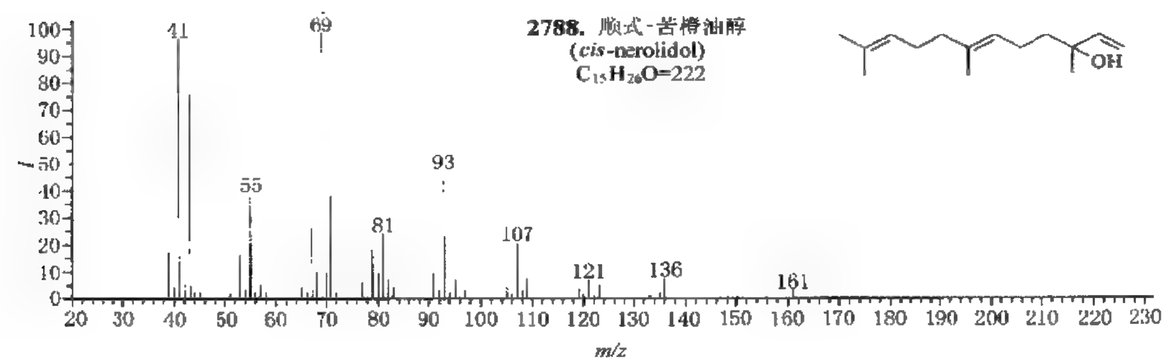

2783. β-华拟谷花醛
(β-sinensal)
C15H22O=218
CHO
I
m/z

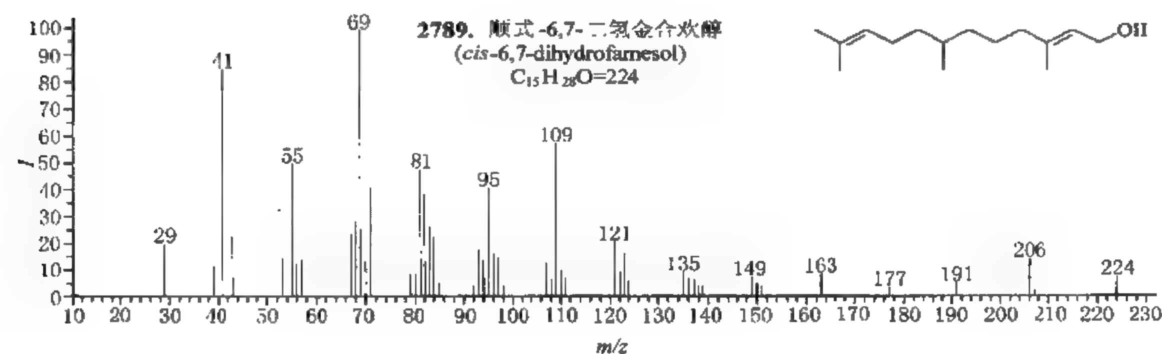

2784. 金合欢醇
(farnesol)
C15H26O=222
OH
I
m/z

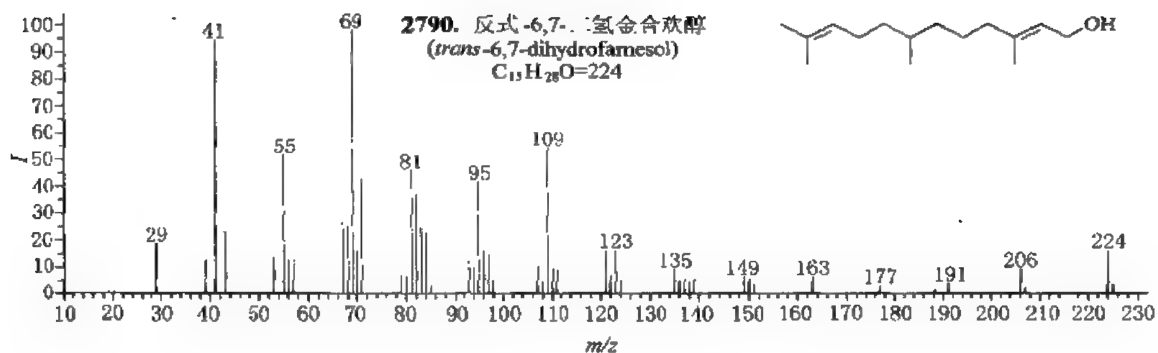

2785. 顺式,反式-金合欢醇
(cis,trans-farnesol)
C15H26O=222
OH
I
m/z

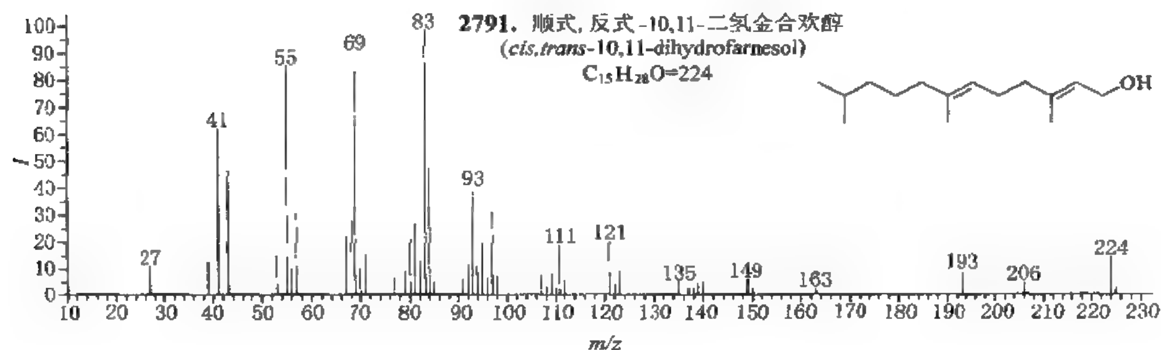

2786. 反式,反式-金合欢醇
(*trans,trans*-farnesol)
$C_{15}H_{26}O$=222
OH
41
93
55
79
119
107
67
18
29
133
161
204
147
189
I
m/z

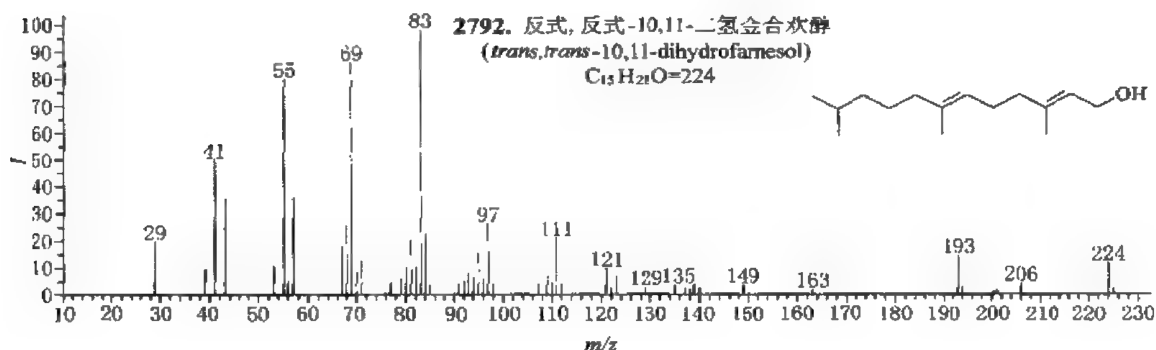

2787. 苦橙油醇
(nerolidol)
$C_{15}H_{26}O$=222
OH
69
41
93
55
81
107
136
123
161
27
148
176
189
204
I
m/z

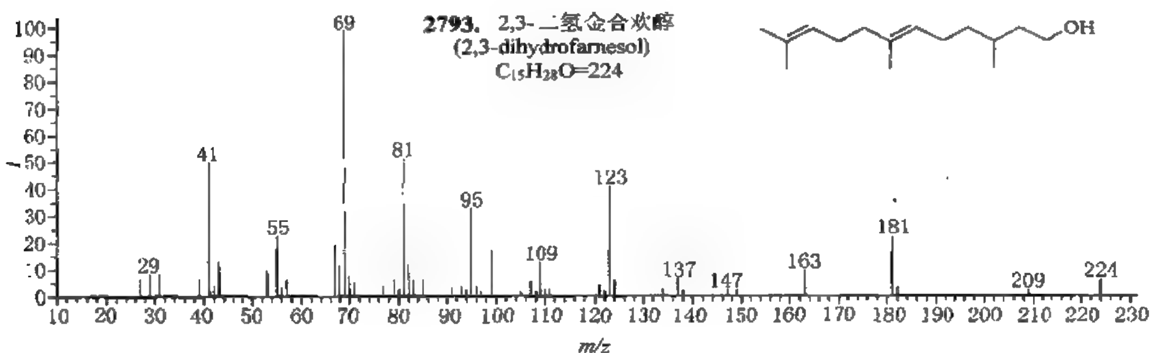

2788. 顺式-苦橙油醇
(*cis*-nerolidol)
$C_{15}H_{26}O$=222
OH
41
69
93
55
81
107
121
136
161
I
m/z

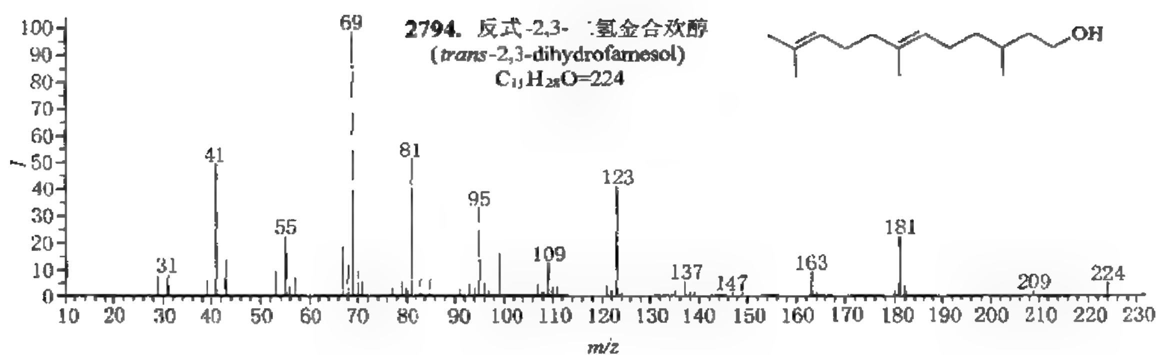

2789. 顺式-6,7-二氢金合欢醇
(*cis*-6,7-dihydrofarnesol)
$C_{15}H_{28}O$=224
OH
69
41
109
55
81
95
121
29
135
149
163
177
191
206
224
I
m/z

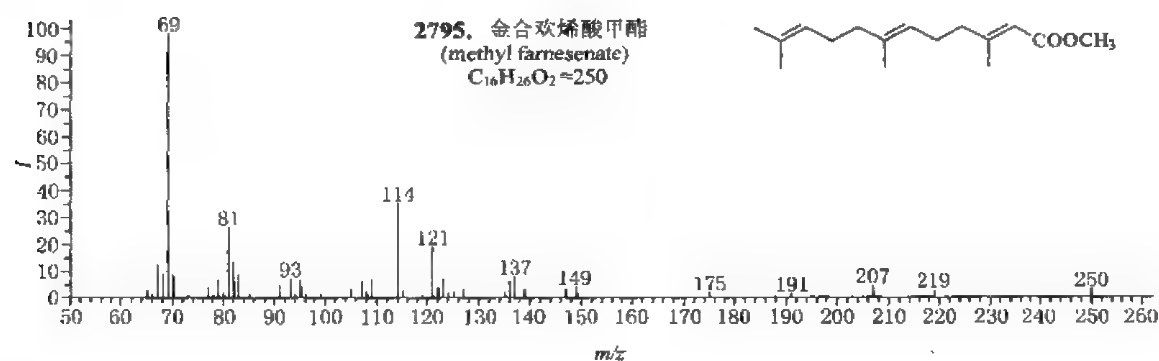

2790. 反式-6,7-二氢金合欢醇
(trans-6,7-dihydrofarnesol)
C15H28O=224
OH
m/z
I

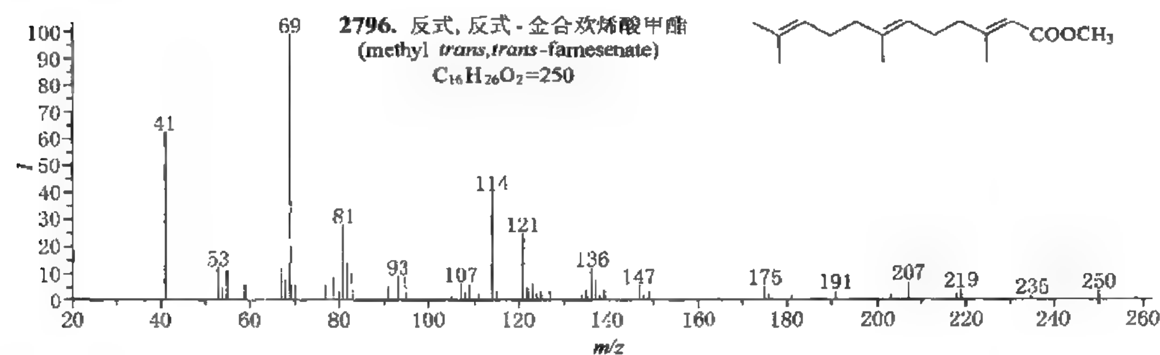

2791. 顺式,反式-10,11-二氢金合欢醇
(cis,trans-10,11-dihydrofarnesol)
C15H28O=224
OH
m/z
I

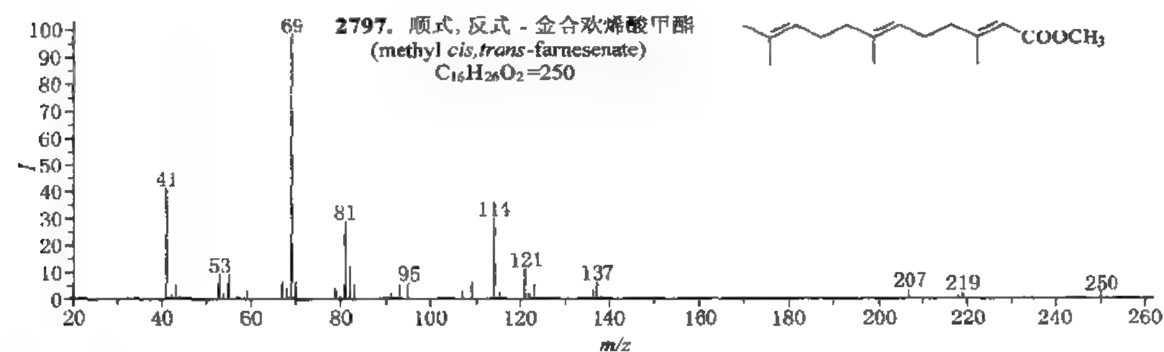

2792. 反式,反式-10,11-二氢金合欢醇
(trans,trans-10,11-dihydrofarnesol)
C15H28O=224
OH
m/z
I

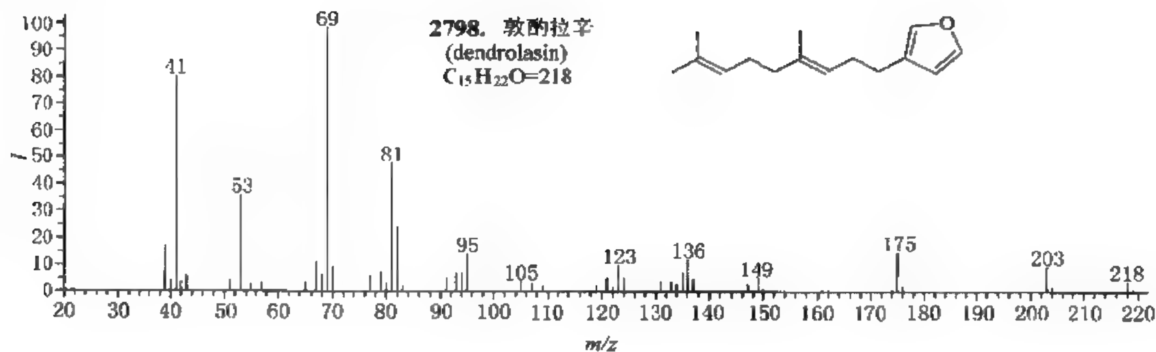

2793. 2,3-二氢金合欢醇
(2,3-dihydrofarnesol)
C15H28O=224
OH
m/z
I

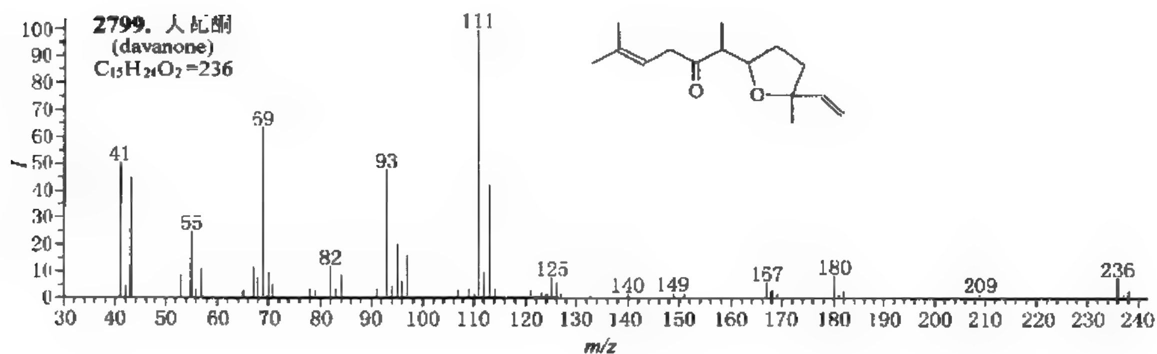

2794. 反式-2,3-二氢金合欢醇
(trans-2,3-dihydrofarnesol)
C15H28O=224
OH
I
m/z
31 41 55 69 81 95 109 123 137 147 163 181 209 224

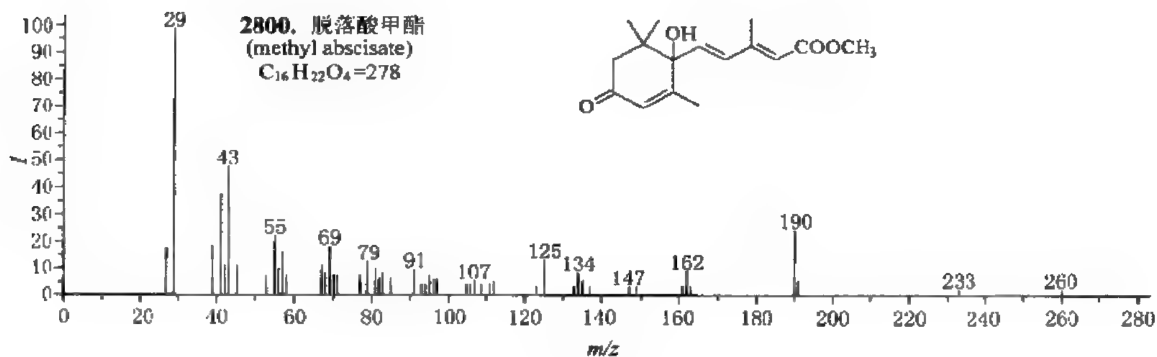

2795. 金合欢烯酸甲酯
(methyl farnesenate)
C16H26O2=250
COOCH3
I
m/z
69 81 93 114 121 137 149 175 191 207 219 250


2796. 反式,反式-金合欢烯酸甲酯
(methyl trans,trans-farnesenate)
C16H26O2=250
COOCH3
I
m/z
41 53 69 81 93 107 114 121 136 147 175 191 207 219 235 250


2797. 顺式,反式-金合欢烯酸甲酯
(methyl cis,trans-farnesenate)
C16H26O2=250
COOCH3
I
m/z
41 53 69 81 95 114 121 137 207 219 250

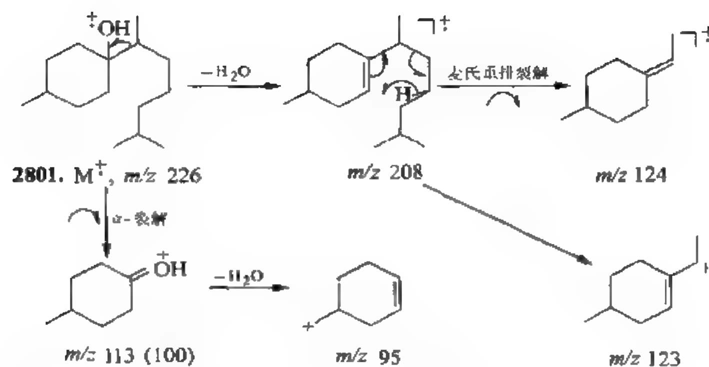


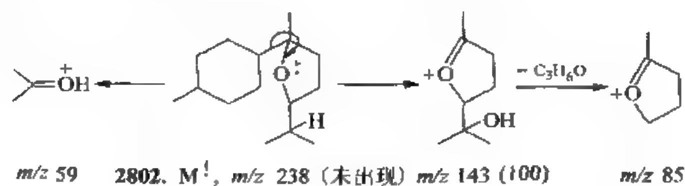




## 二、没药烷类

（1）$\beta$-没药烷醇（2801）的基峰 $m/z$ 113 是由于 $\alpha$-裂解产生的，而偶数质量的离子 $m/z$ 124，则是由分子离子失去水，然后进行麦氏重排裂解产生的：

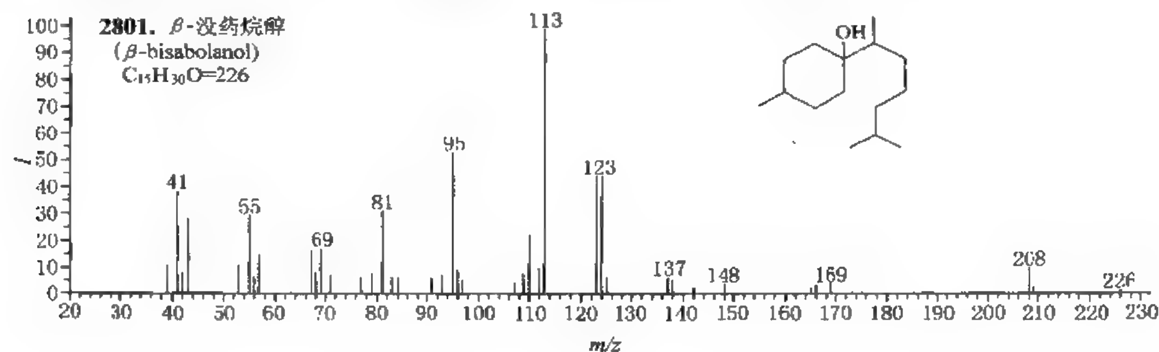


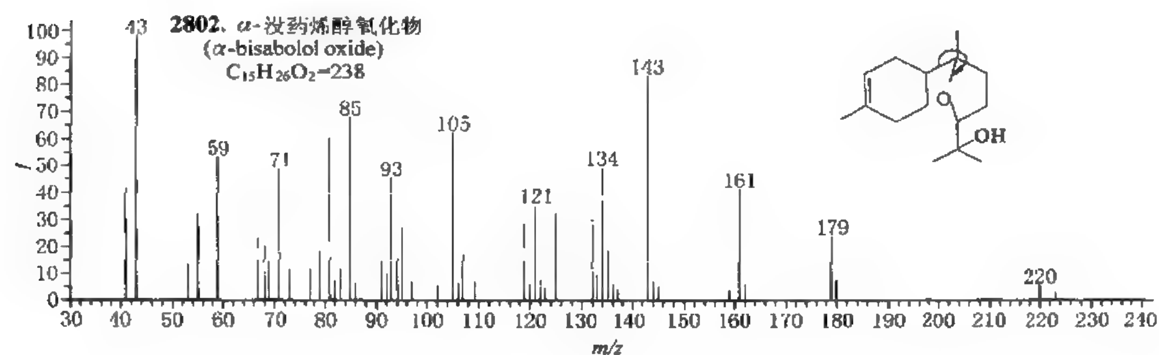

α-没药烯醇氧化物（2802）的基峰 $m/z$ 143 来自 α-裂解：

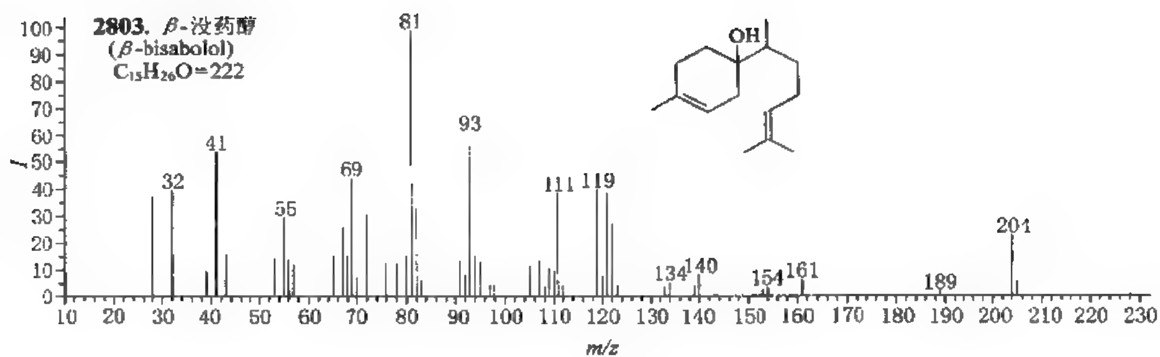


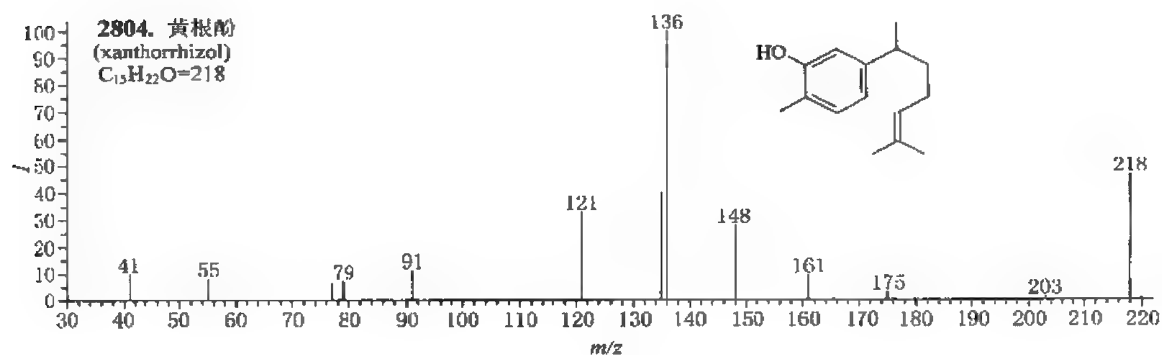

β-没药醇（2803）的离子 $m/z$ 122 和黄根酚（2804）的离子 $m/z$ 136 都是麦氏重排裂解产生的。

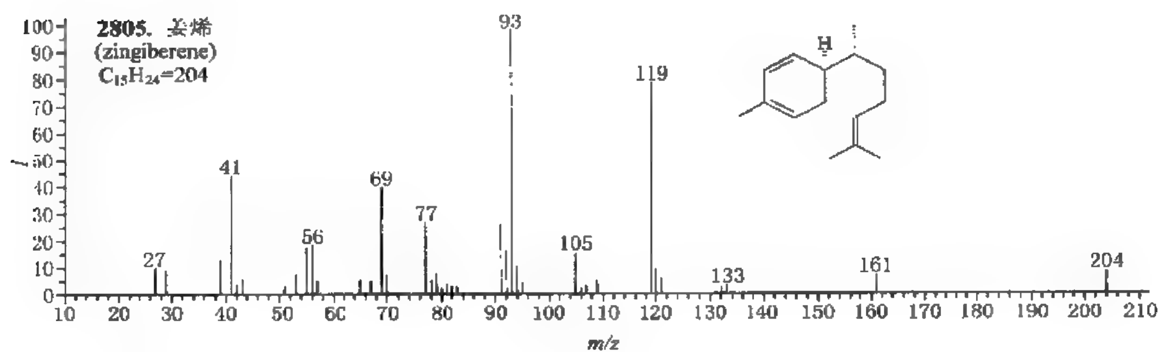
（2）没药烯类（2805～2807）的离子都是来自六元环的，有的还要再失 2 个氢原子。α-姜黄烯（2808）的离子 $m/z$ 119 来自苄基裂解，而离子 $m/z$ 132 则来自侧链双键的麦氏重排裂解。香柠檬烯类（2809，2810）的强峰 $m/z$ 119 和 $m/z$ 93 都含有六元环。

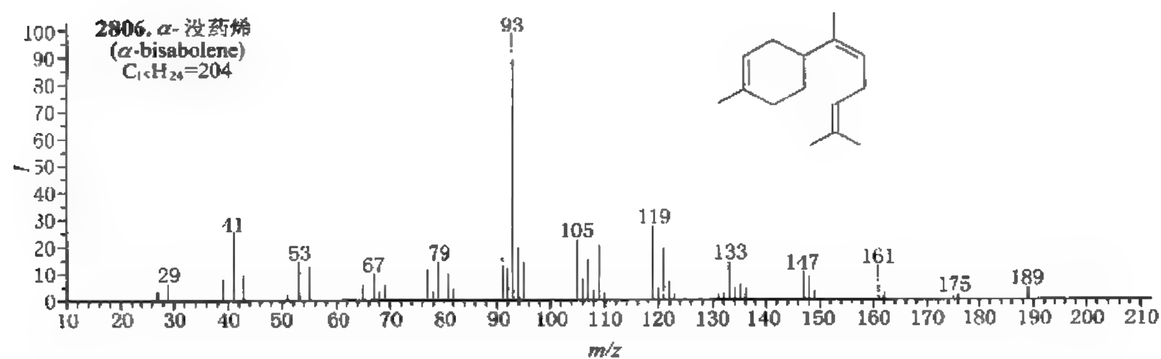


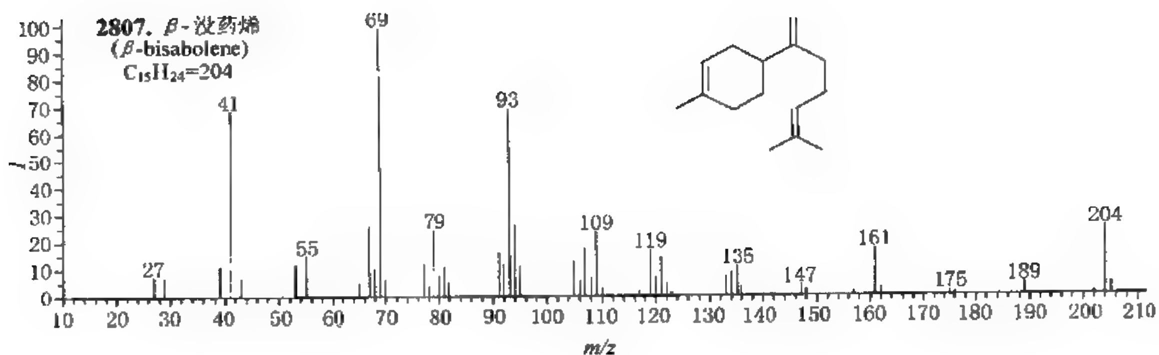



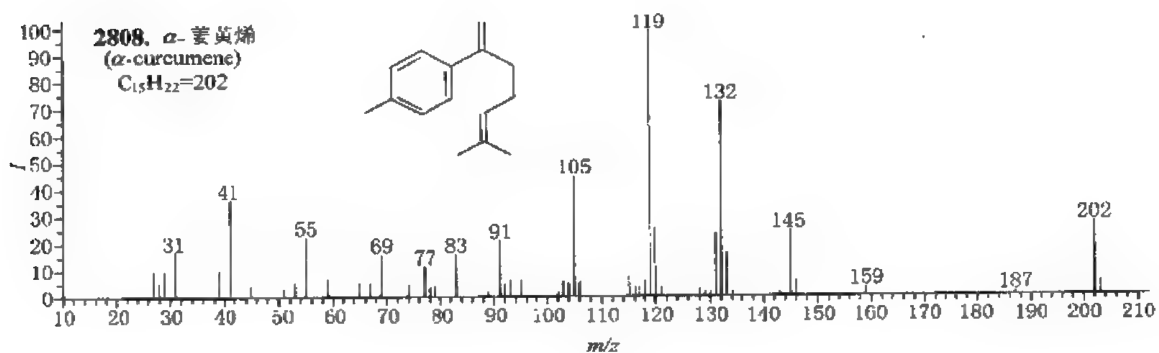

2803. β-没药醇
(β-bisabolol)
C15H26O=222
OH
m/z

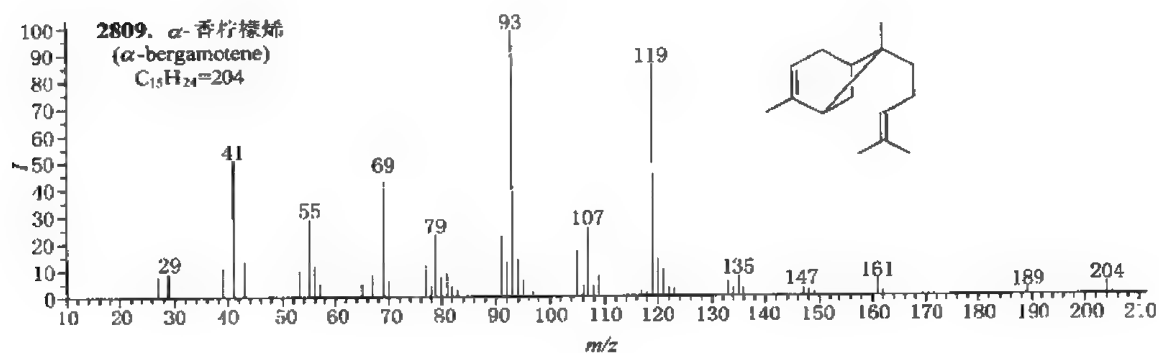

2804. 黄根醇
(xanthorrhizol)
C15H22O=218
HO
m/z

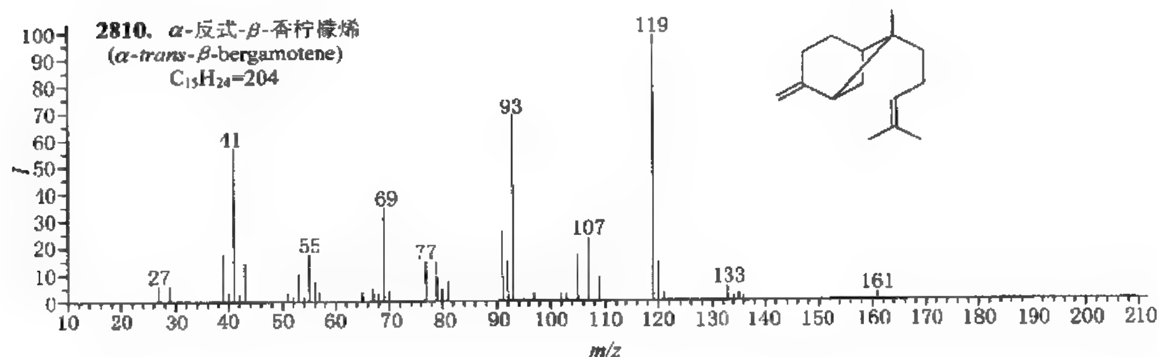

2805. 姜烯
(zingiberene)
C15H24=204
H
m/z


2806. α-没药烯
(α-bisabolene)
C15H24=204
m/z


2807. β-没药烯
(β-bisabolene)
$C_{15}H_{24}$=204
I
m/z


2808. α-姜黄烯
(α-curcumene)
$C_{15}H_{22}$=202
I
m/z

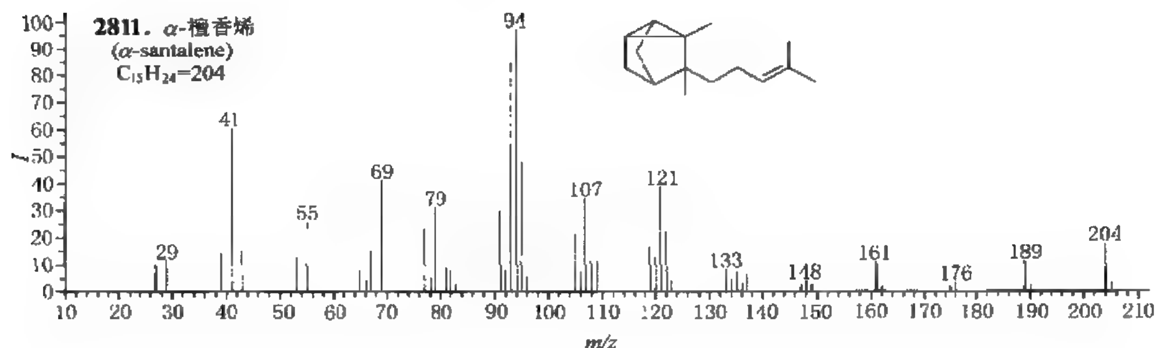

2809. α-香柠檬烯
(α-bergamotene)
$C_{15}H_{24}$=204
I
m/z

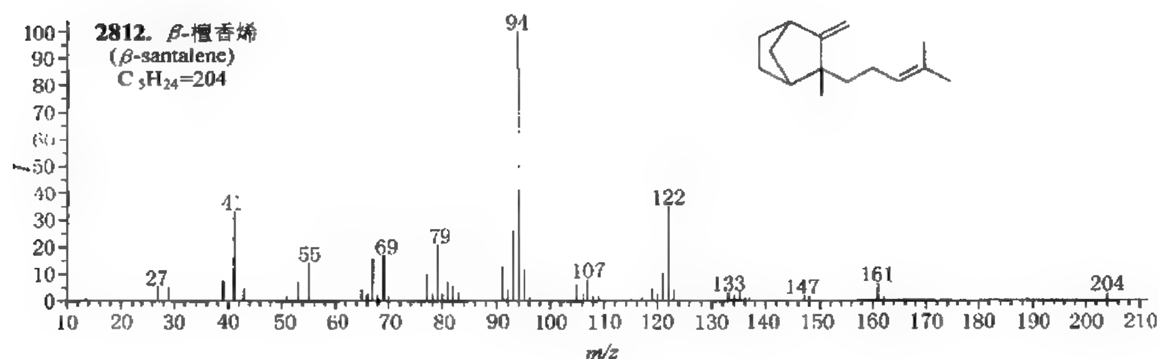

2810. α-反式-β-香柠檬烯
(α-trans-β-bergamotene)
$C_{15}H_{24}$=204
I
m/z

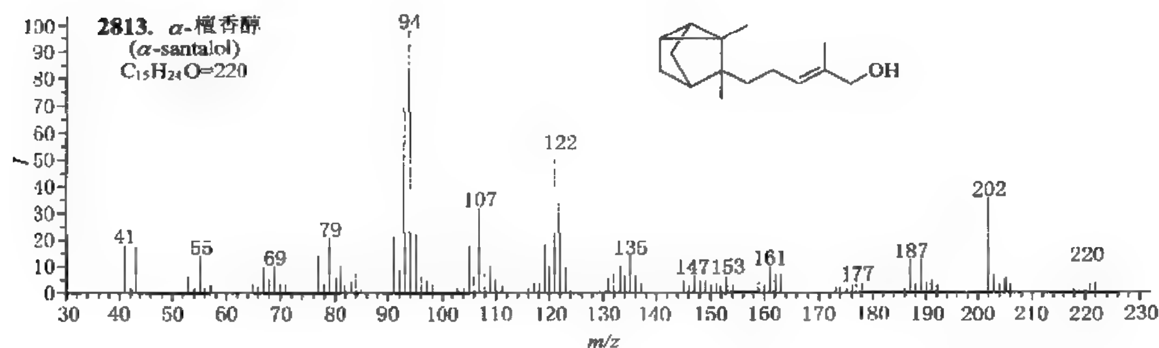
## 三、檀香烷类

(1) α-檀香烯(2811)和β—檀香烯(2812)都有强峰 $m/z$ 122、121、94 和 $m/z$ 93,两者的差别仅是这些离子的强度不同,结构也不一致。

(2) α-檀香醇(2813)也有上述强峰。

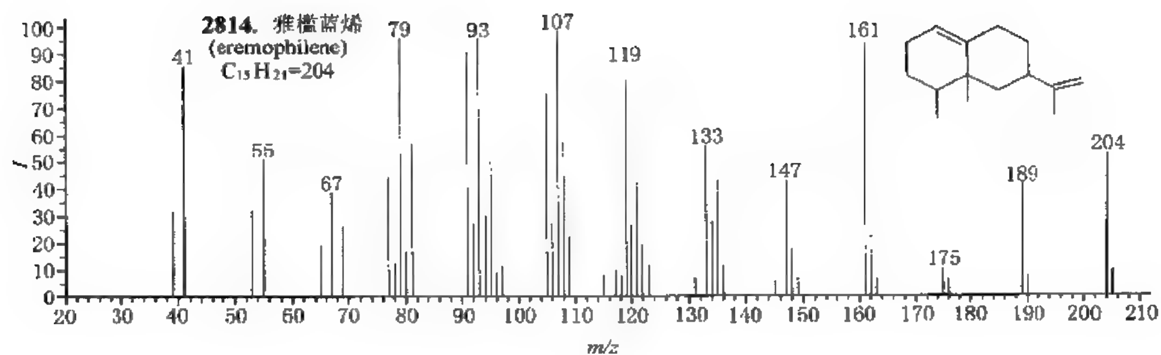


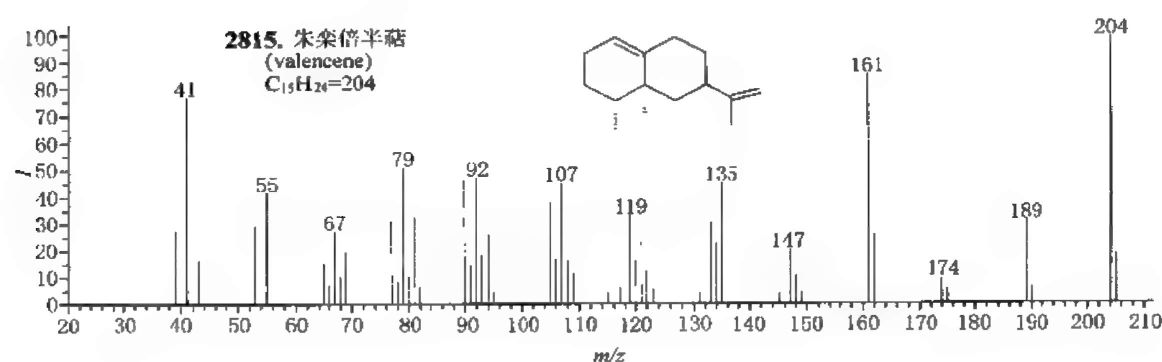




## 四、雅槛蓝烷类

这类化合物(2814,2815)的主要裂解是侧链双键重排到环内,然后失去异丙基。



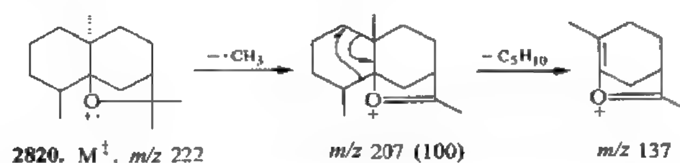

## 五、桉 烷 类

(1) 芹子烷 (2816) 的主要裂解也是失去异丙基，另有完全失去B环的离子 $m/z$ 109 和 $m/z$ 96。

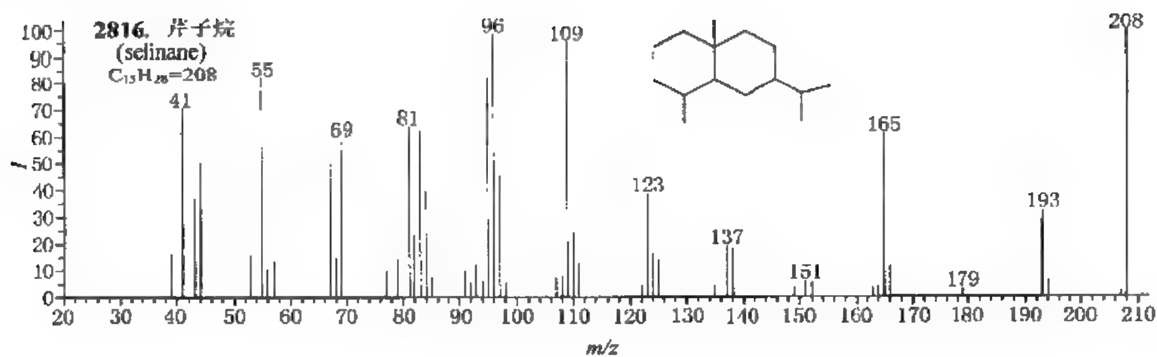
(2) $\alpha$-桉醇 (2817) 和 $\beta$-桉醇 (2818) 有相似的裂解方式，都有 $M-CH_3$，$M-H_2O$，$M-CH_3-H_2O$，$M-CH_3COCH_3$，$M-H_2O-C_3H_7$，$M-CH_3-CH_3COCH_3$ 和羟异丙基离子 $m/z$ 59，但相对丰度差别很大。

*ent*—桧醇 (2819) 的基峰是离子 $m/z$ 109，它仍然来自A环。

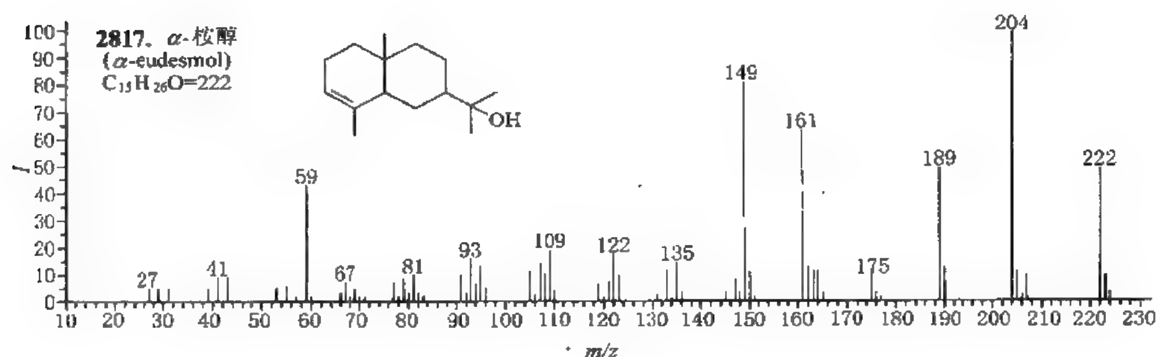
(3) 二氢沉香呋喃 (2820) 有强峰 $m/z$ 207 和其继续失去 $C_5H_{10}$ 的离子 $m/z$ 137：



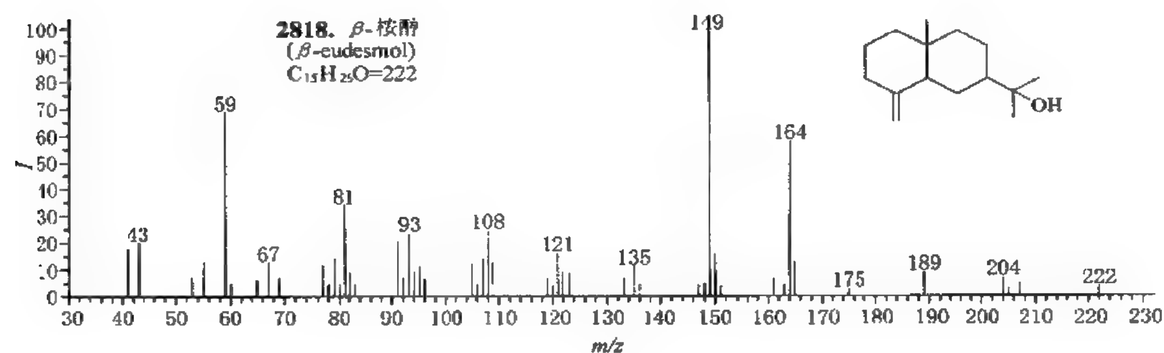

(4) 芹子烯类 (2821~2824) 的主要裂解是重排侧链双键失去异丙基。



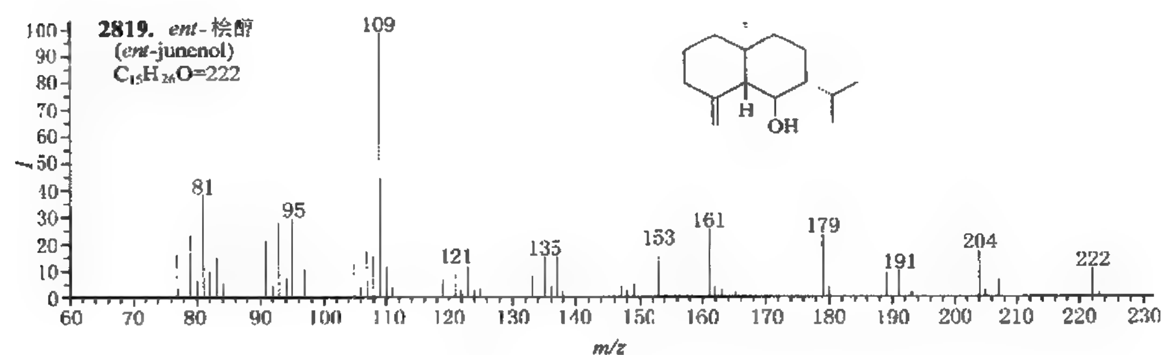
2816. 芹子烷
(selinane)
C15H28=208
I
m/z

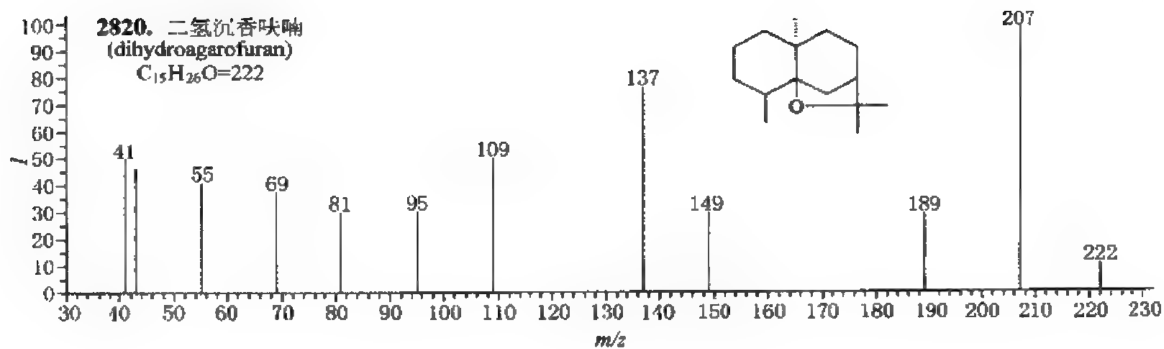
2817. α-桉醇
(α-eudesmol)
C15H26O=222
OH
I
m/z

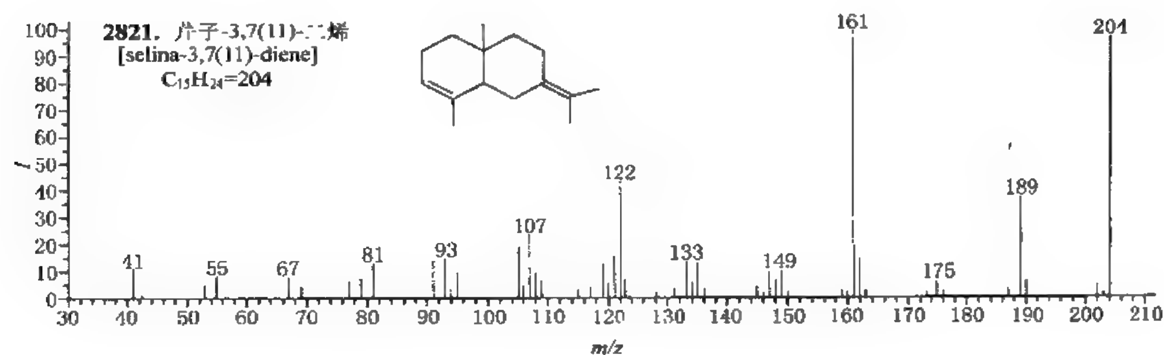



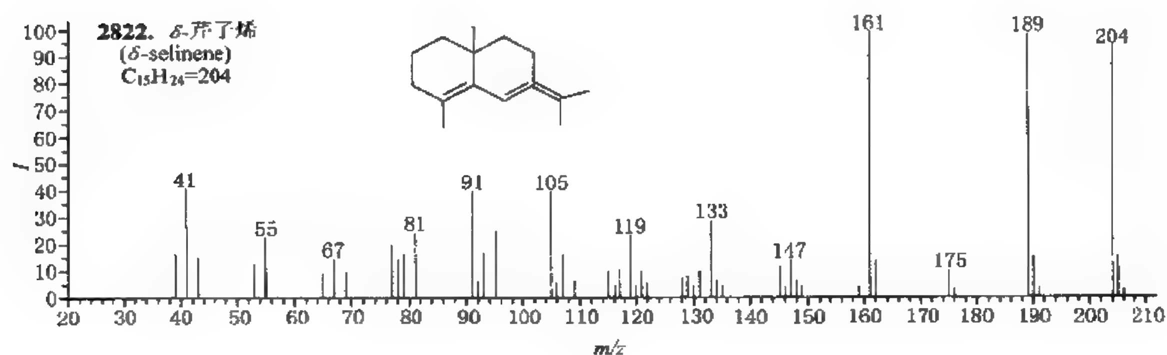
2818. β-桉醇
(β-eudesmol)
C15H26O=222
OH
I
m/z

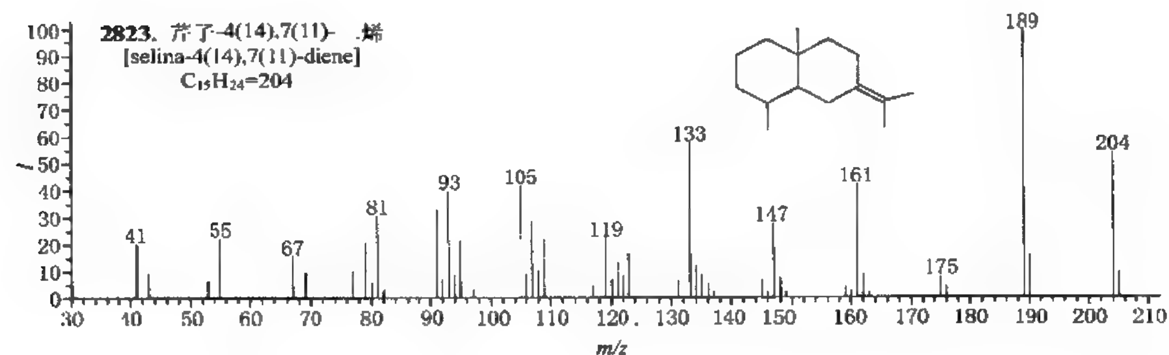



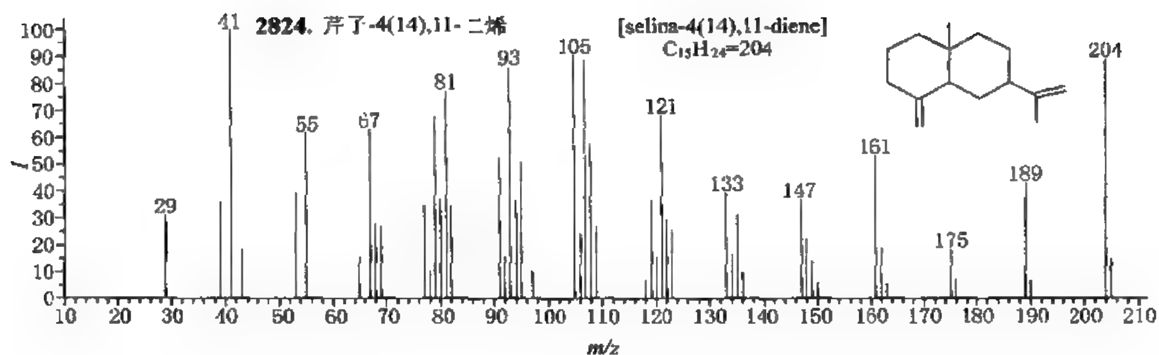
2819. ent-桧醇
(ent-junenol)
C15H26O=222
H
OH
I
m/z


2820. 二氢沉香呋喃
(dihydroagarofuran)
C15H26O=222
207
137
109
41
55
69
81
95
149
189
222
m/z


2821. 芹子-3,7(11)-二烯
[selina-3,7(11)-diene]
C15H24=204
161
204
122
189
107
41
55
67
81
93
133
149
175
m/z

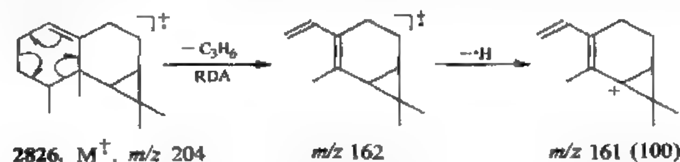

2822. δ-芹子烯
(δ-selinene)
C15H24=204
161
189
204
41
91
105
55
67
81
119
133
147
175
m/z


2823. 芹子-4(14),7(11)-二烯
[selina-4(14),7(11)-diene]
C15H24=204
189
133
204
93
105
161
81
147
41
55
67
119
175
m/z

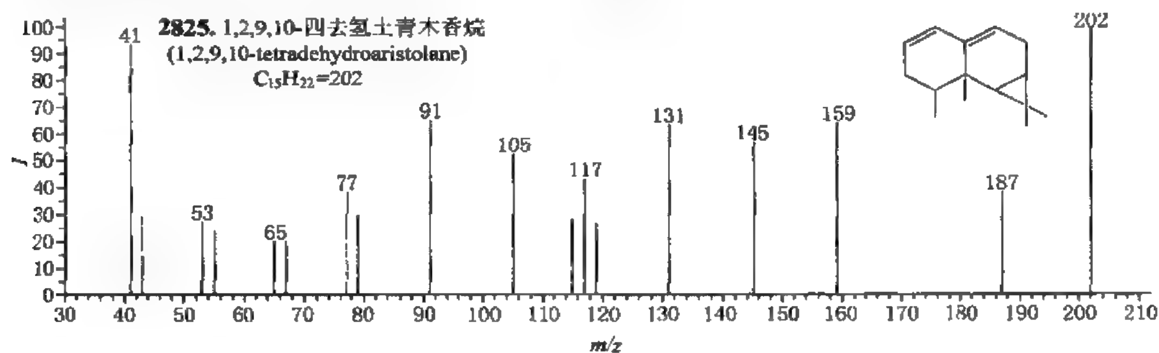


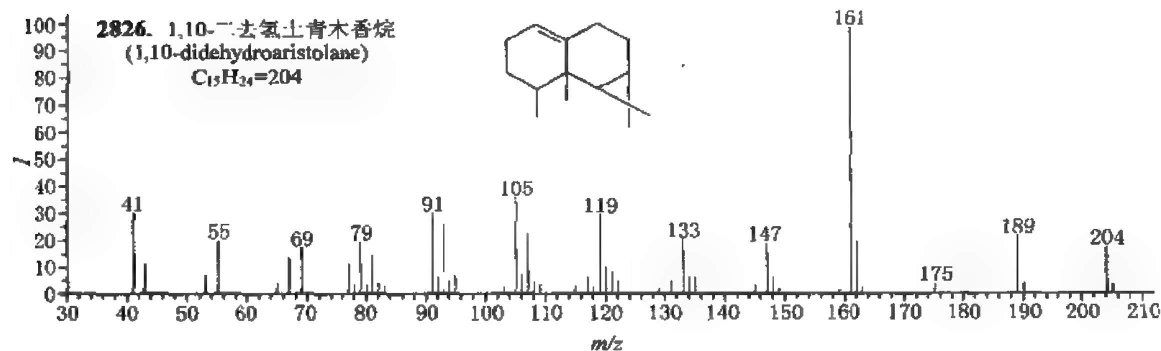

## 六、土青木香烷类

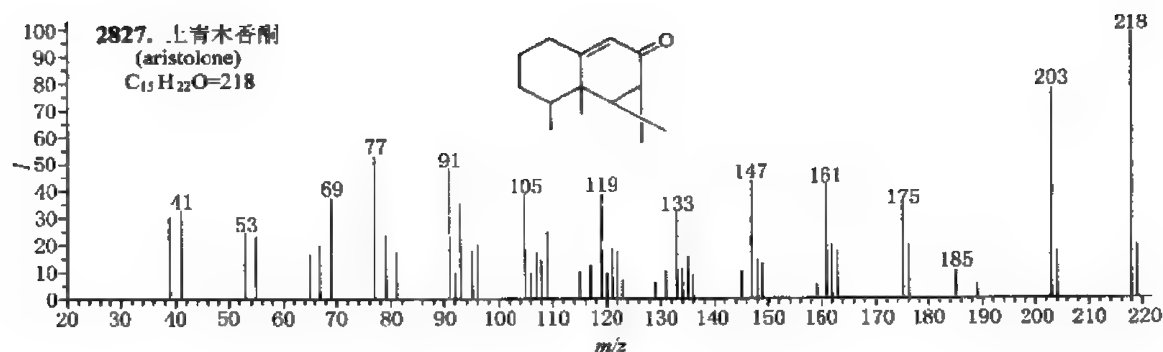
（1）1,2,9,10—四去氢土青木香烷（2825）的主要裂解是连续失去自甲基开始的各种烷基，失去烷基多数要经过重排。1,10-二去氢土青木香烷（2826）的离子 $m/z$ 161 很强，它可能是由于 A 环 RDA 裂解先失去 $C_3H_6$ 得到的离子 $m/z$ 162 再失一氢原子生成的：

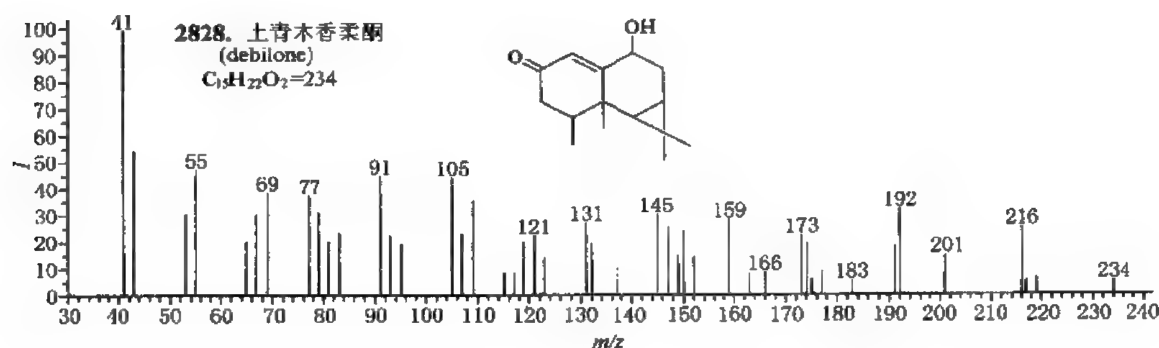



（2）土青木香酮（2827）没有甚么特征性裂解，只是失去甲基较强烈。土青木香柔酮（2828）的裂解途径是 $M-H_2O$ 和 $M-CH_2CO-H_2O$。



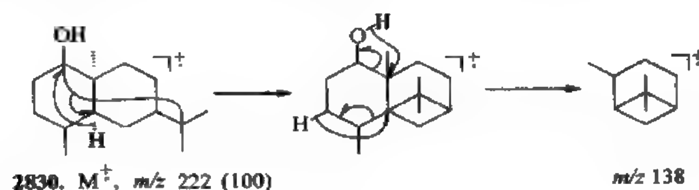


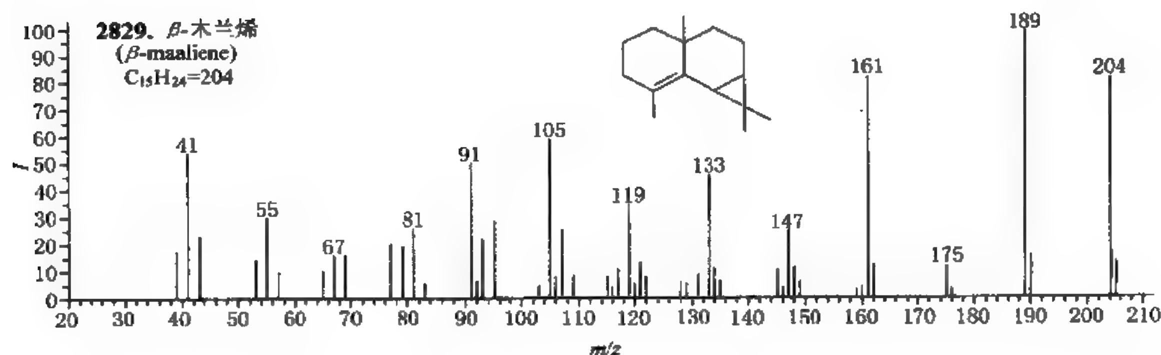



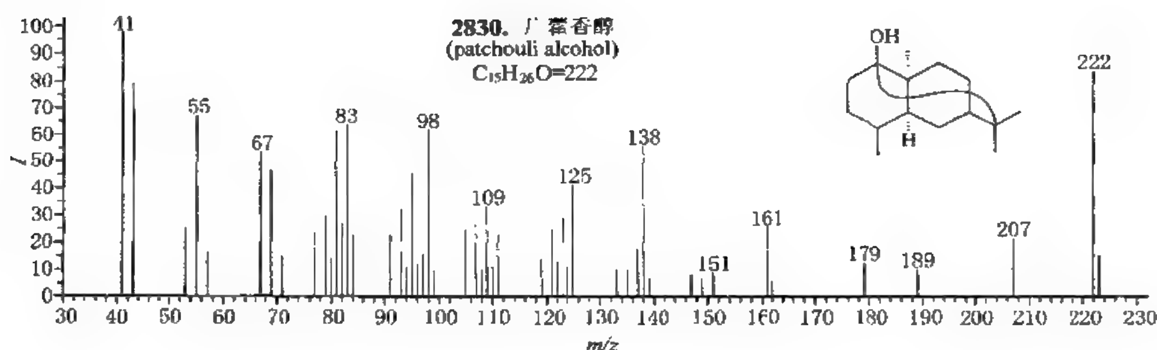

## 七、β-木兰烯和广藿香醇

β-木兰烯（2829）的主要离子是 $M-CH_3$ 和 $M-C_3H_7$ 或 $M-CH_3-C_2H_4$，失去乙烯可能由于 A 环的 RDA 裂解。

广藿香醇（2830）的强峰 $m/z$ 138 可能是由于失去 A 环的 $C_5H_8O$ 产生的：



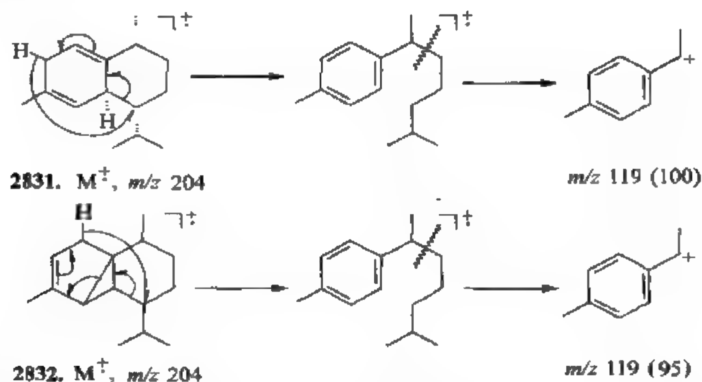






## 八、杜松烷类

1. 杜松二烯类

杜松-5,8-二烯（2831）和 α-荜澄茄油烯（2832）的离子 $m/z$ 119 很强，这主要是因为双键都在 A 环内（三元环也可视为双键），这个离子含有 A 环和 $C_1$ 及其取代甲基，A 环能够芳香化是这一裂解的推动力。

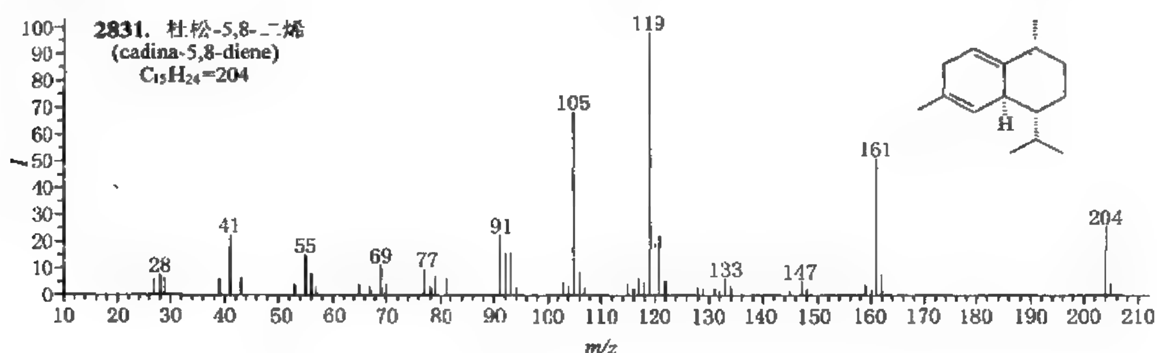



β-荜澄茄油烯等（2833～2835，2837，2838）或因 A 环只有一个双键，或因 B 环还有双键，因此 A 环很难芳香化，所以离子 $m/z$ 119 都不强。

δ-杜松烯（2836）的离子 $m/z$ 134 很强，这是由于 B 环能进行 RDA 裂解失去 $C_5H_{10}$所致。

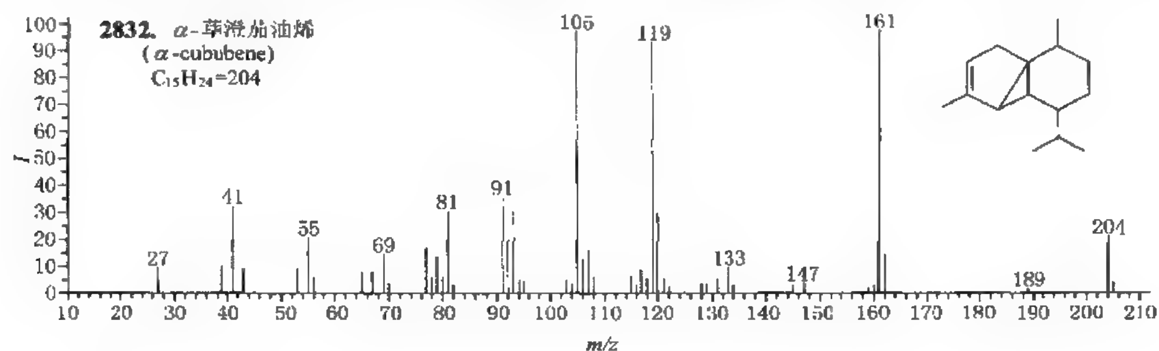
2. 杜松三烯类

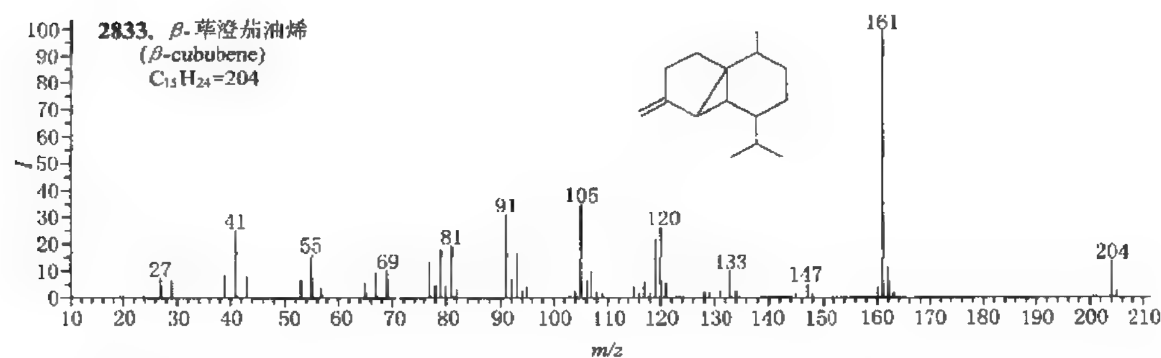
这类化合物（2840，2842）都呈芳香化状态，因而主要裂解是苄基裂解，或失甲基或失异丙基。

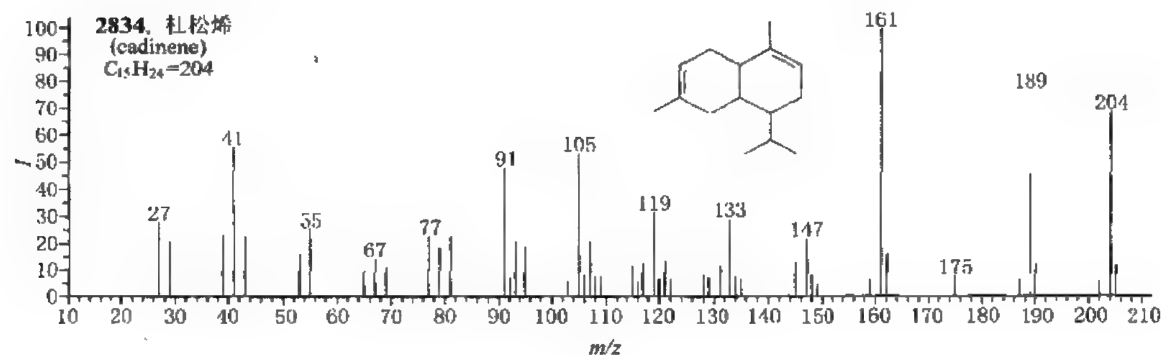


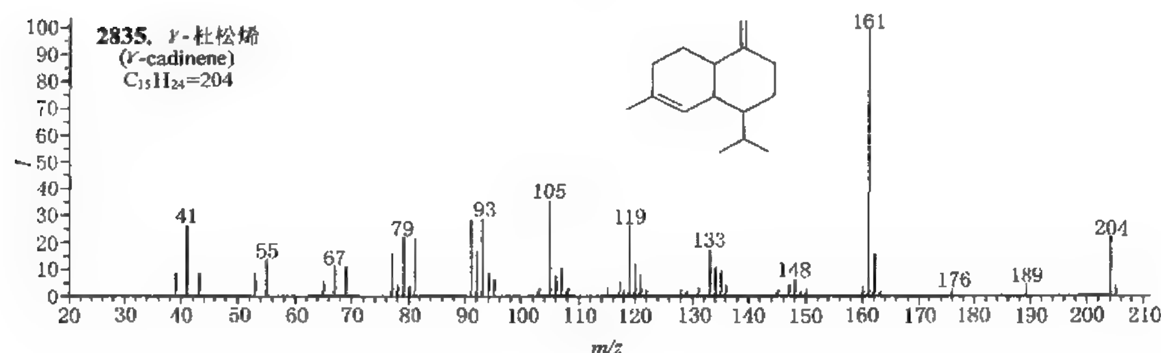
3. 胡桃烯醇和杜松烯醇类

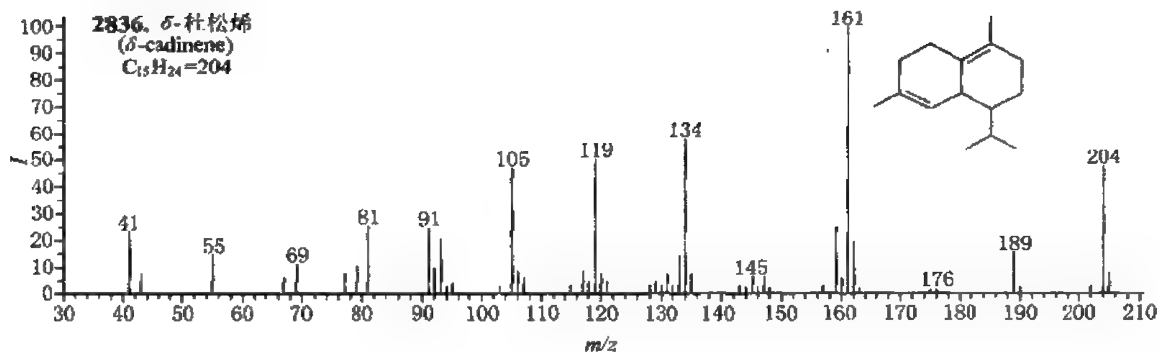
α-胡桃烯-8-醇(2843)和两个榧叶醇(2844 和 2845)都有强的 $M-H_2O$ 和 $M-H_2O-C_3H_7$ 离子，但 α-胡桃烯-8-醇（2843）更有强峰 $m/z$ 119，其来源与上述相同。

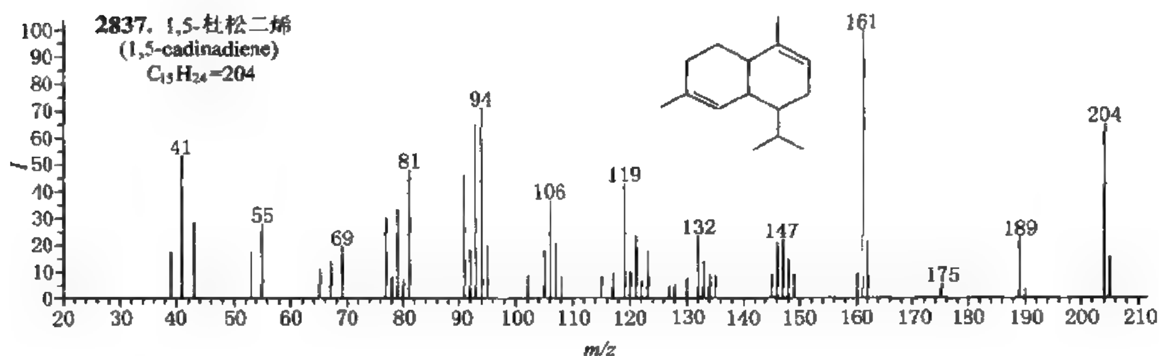


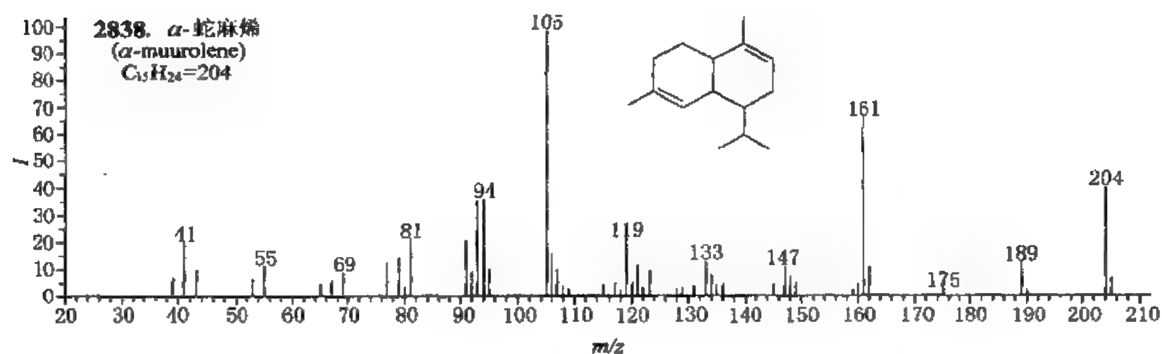



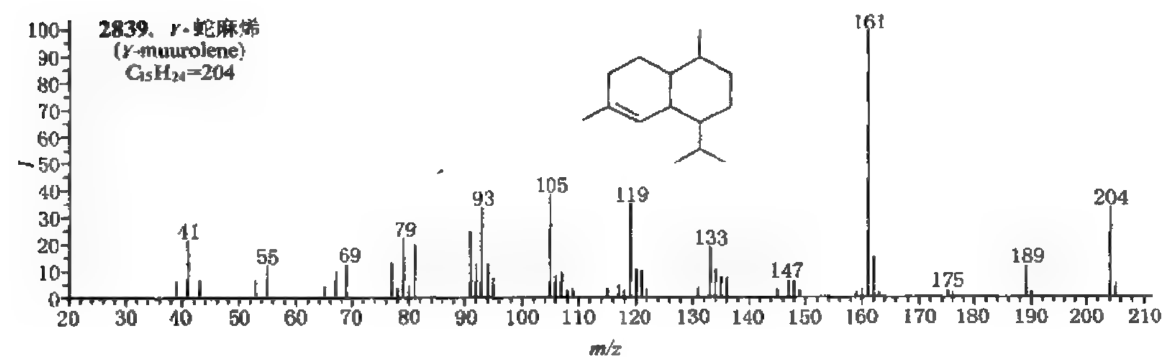



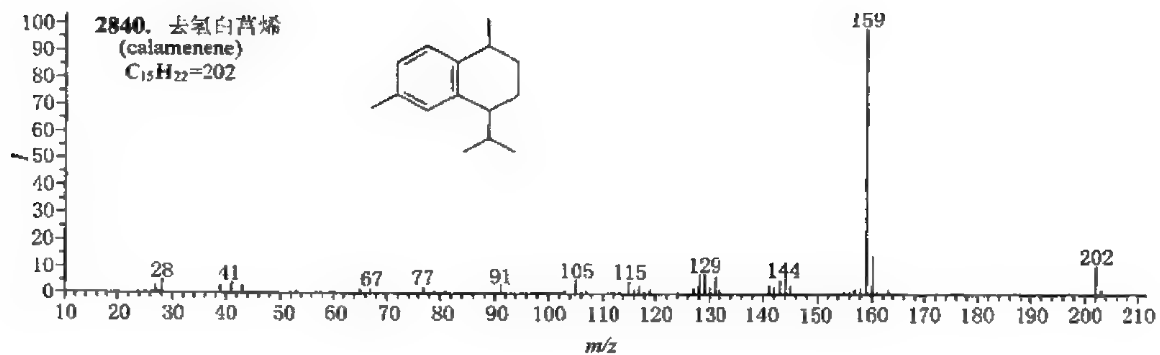




2836. δ-杜松烯
(δ-cadinene)
C15H24=204
161
134
119
105
204
91
81
41
55
69
145
176
189
I
m/z

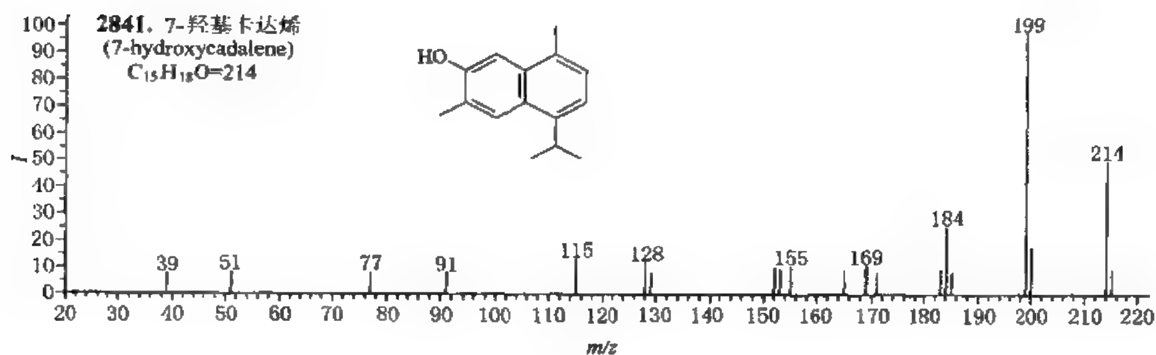

2837. 1,5-杜松二烯
(1,5-cadinadiene)
C15H24=204
161
94
204
41
81
106
119
55
69
132
147
175
189
I
m/z


2838. α-蛇麻烯
(α-muurolene)
C15H24=204
105
161
204
94
41
81
119
55
69
133
147
175
189
I
m/z

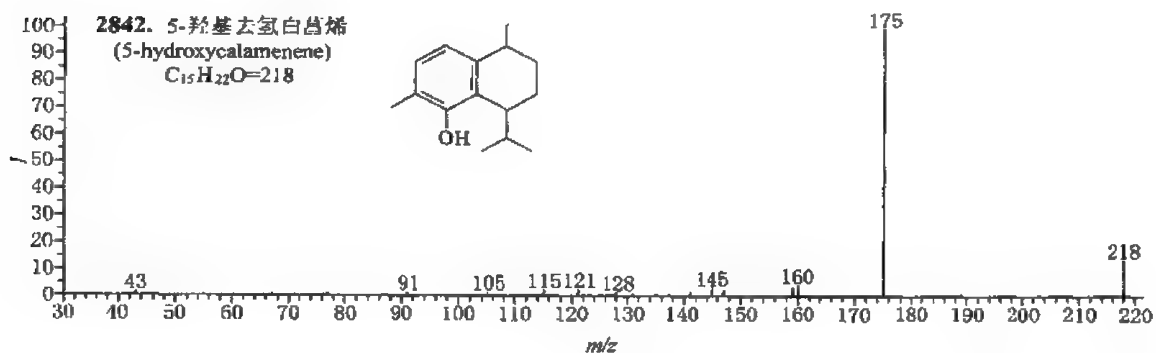

2839. γ-蛇麻烯
(γ-muurolene)
C15H24=204
161
105
119
93
204
41
79
55
69
133
147
175
189
I
m/z



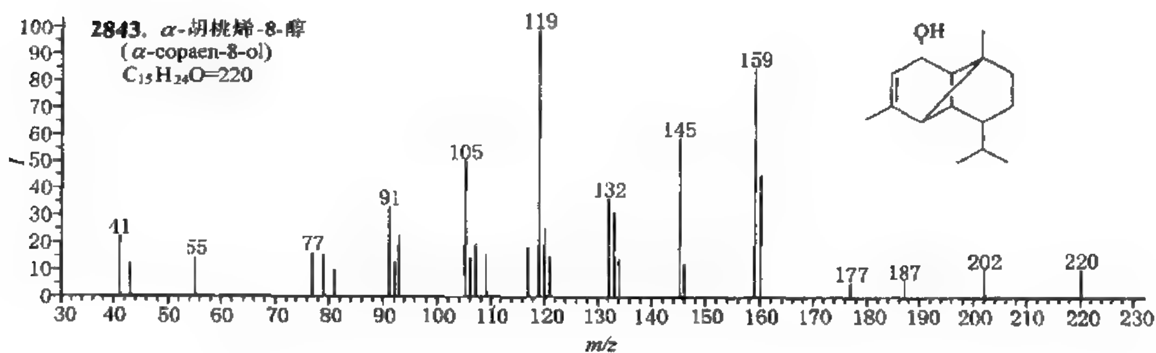
2840. 去氢白菖烯
(calamenene)
$C_{15}H_{22}$=202
I
m/z
28
41
67
77
91
105
115
129
144
159
202

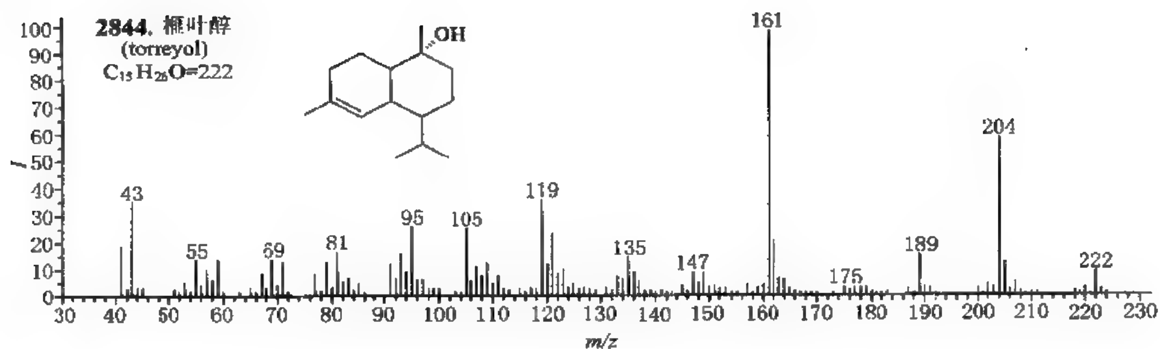
2841. 7-羟基卡达烯
(7-hydroxycadalene)
$C_{15}H_{18}O$=214
HO
I
m/z
39
51
77
91
115
128
155
169
184
199
214

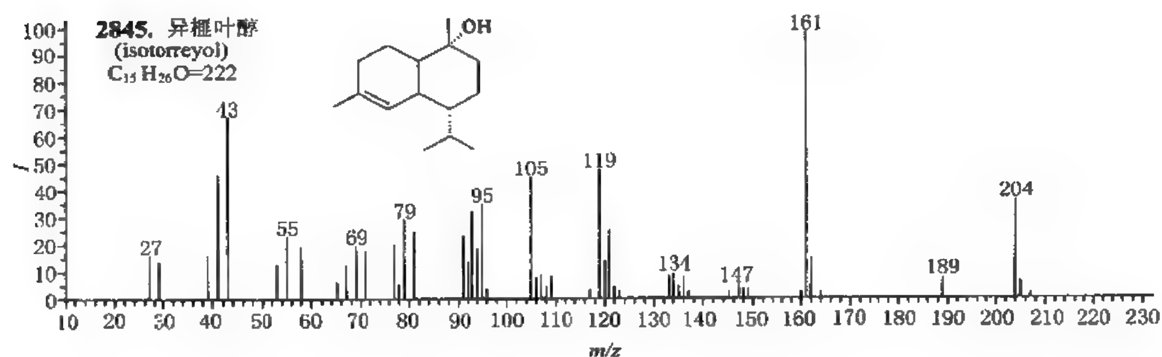



2842. 5-羟基去氢白菖烯
(5-hydroxycalamenene)
$C_{15}H_{22}O$=218
OH
I
m/z
43
91
105
115121
128
145
160
175
218

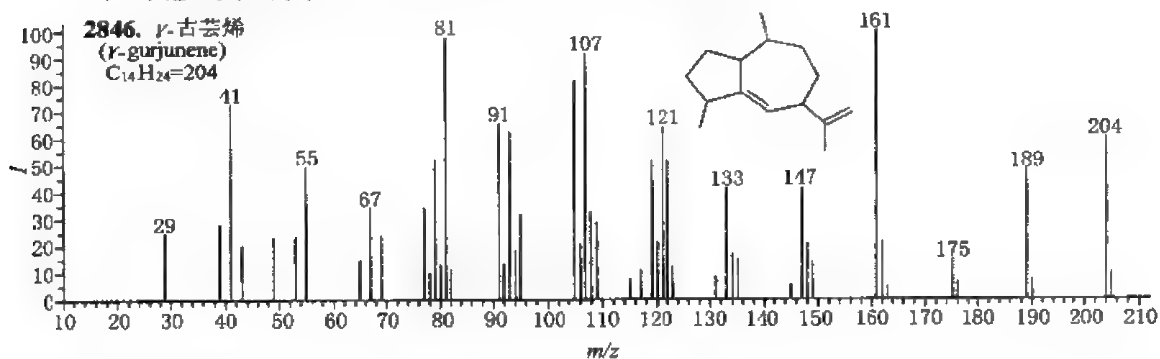
2843. α-胡椒烯-8-醇
(α-copaen-8-ol)
$C_{15}H_{24}O$=220
OH
I
m/z
41
55
77
91
105
119
132
145
159
177
187
202
220

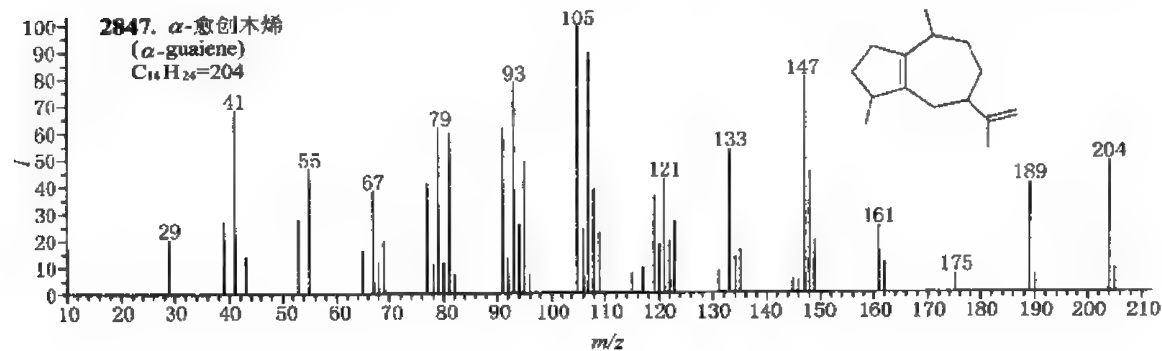


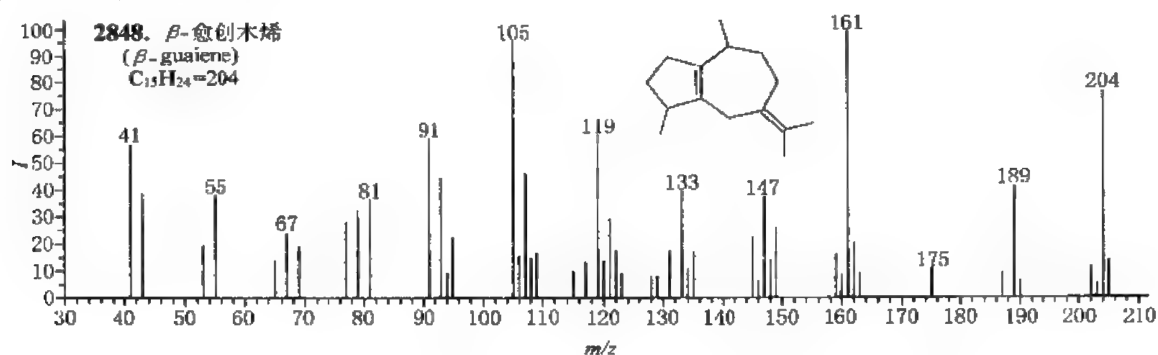

## 九、愈创木烷类

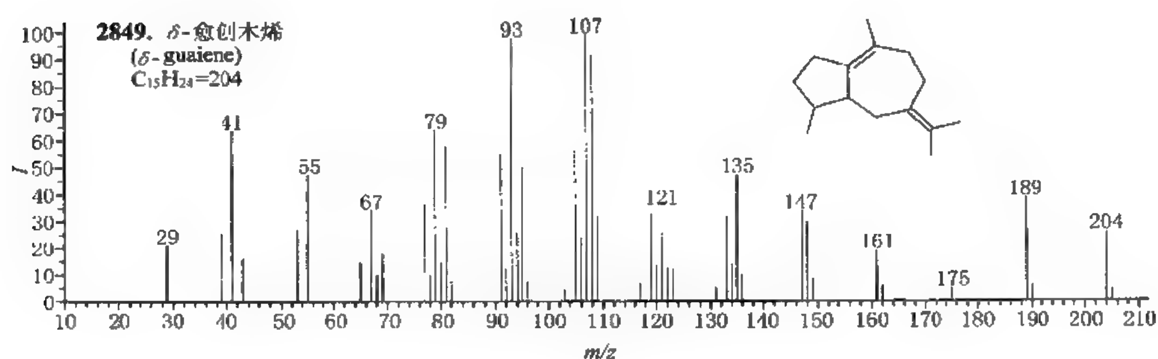
(1) 几个愈创木烯类（2846～2849）缺乏特征性裂解。

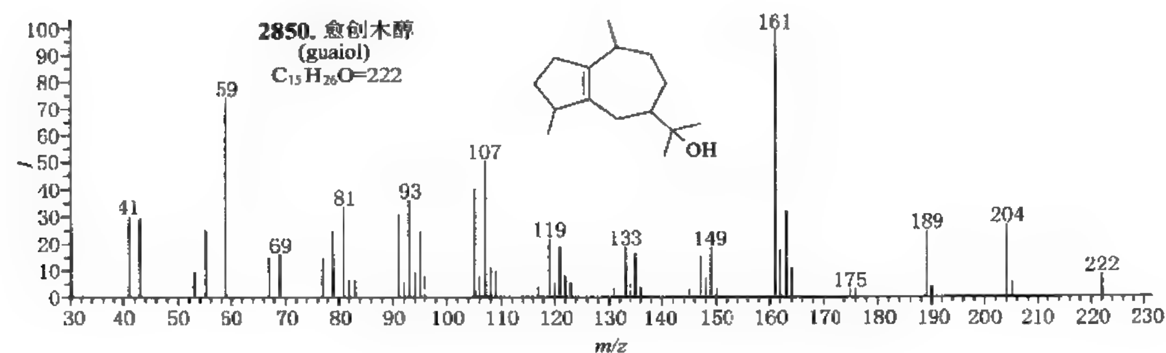


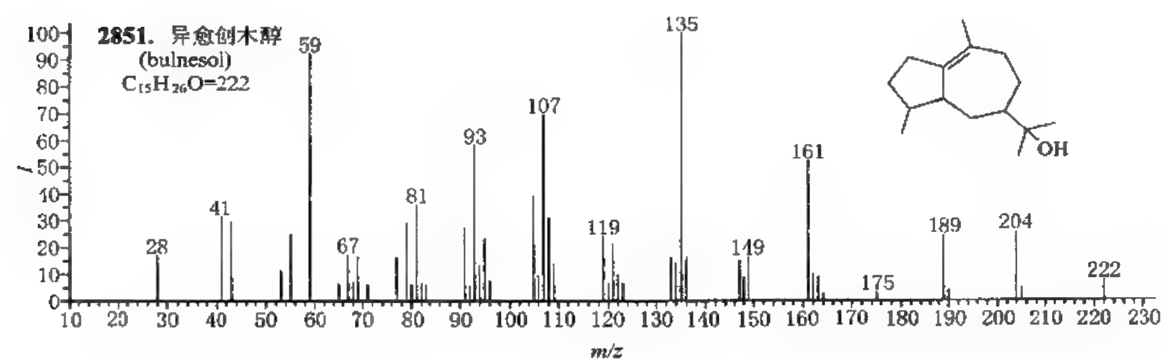



（2）两个愈创木醇类（2850 和 2851）因结构中都有羟异丙基，所以都出现了羟异丙基离子 $m/z$ 59。



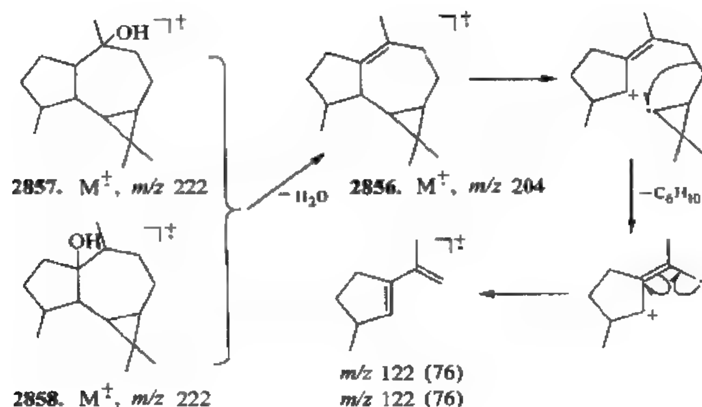



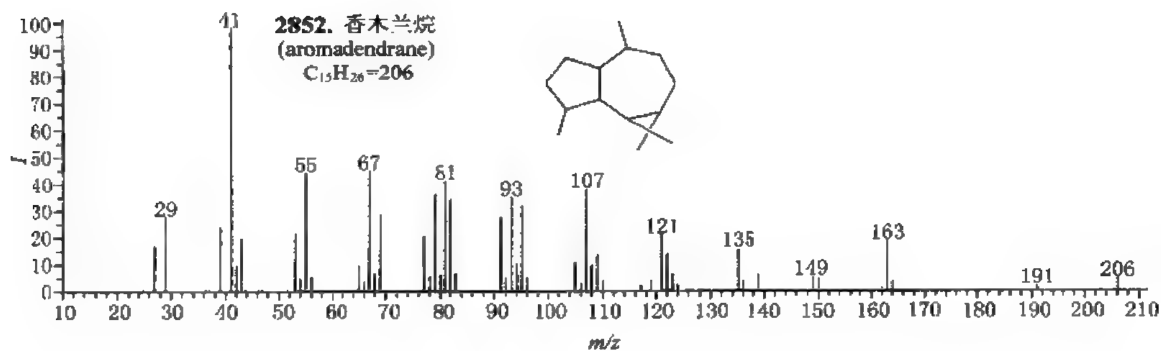



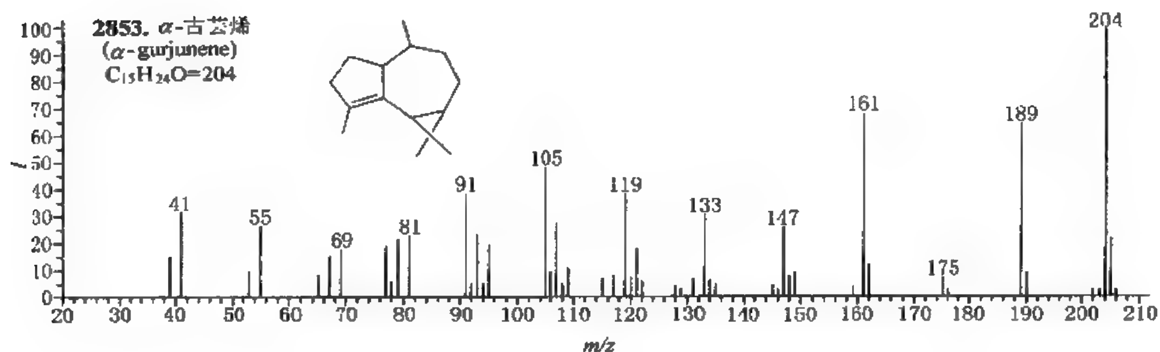



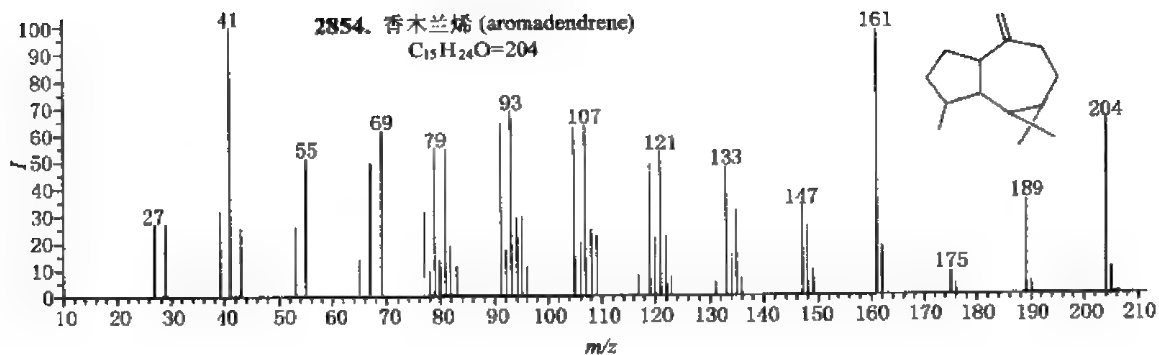
## 十、香木兰烷类

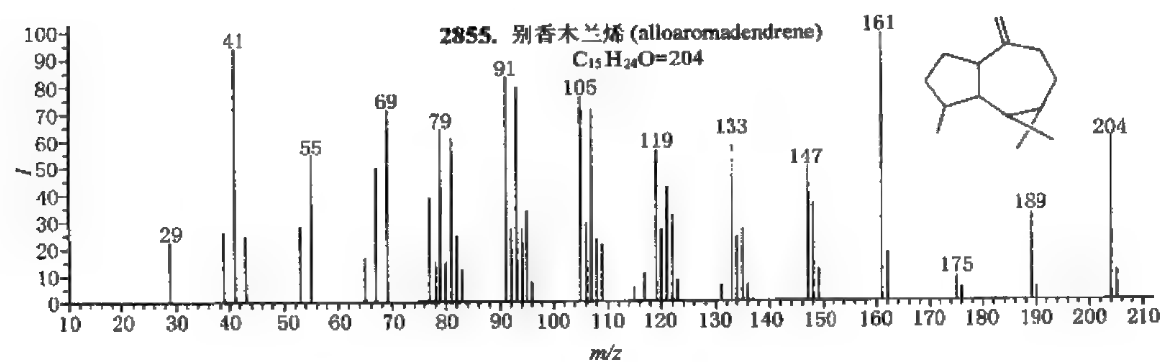
香木兰烷（2852）和香木兰烯类（2853～2856）缺乏特征性裂解方式，但喇叭茶醇（2857）和异喇叭茶醇（2858）都有特征离子 *m/z* 122，喇叭烯也有这个离子，其产生方式可能如下：

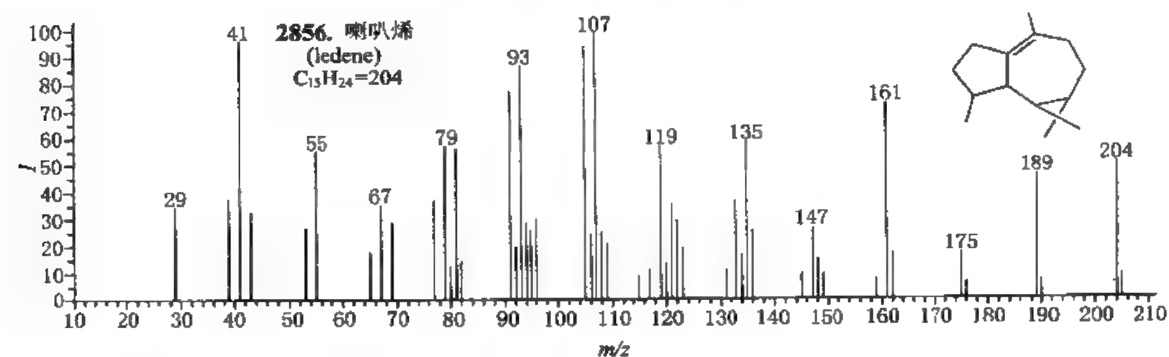


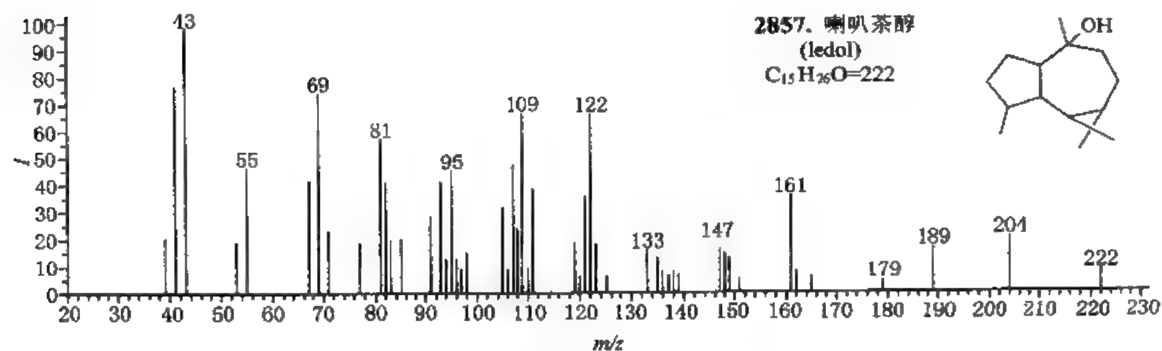



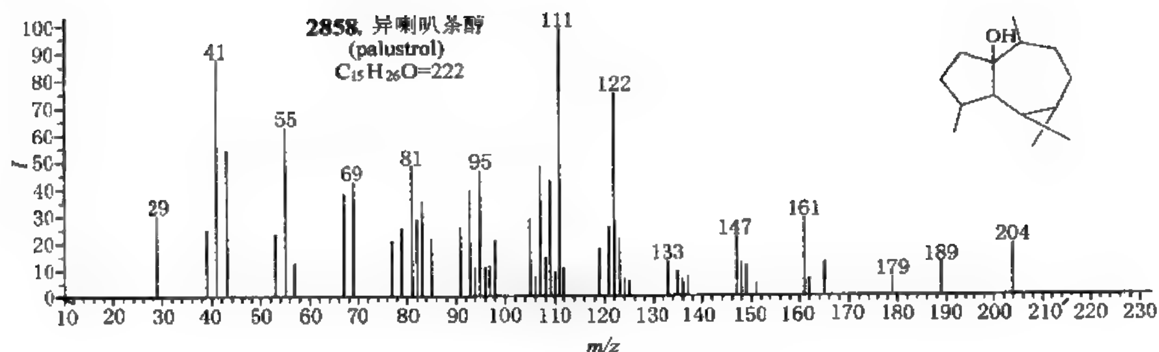




2854. 香木兰烯 (aromadendrene)
C15H24O=204
41
55
69
79
93
107
121
133
147
161
175
189
204
27
I
m/z


2855. 别香木兰烯 (alloaromadendrene)
C15H24O=204
29
41
55
69
79
91
105
119
133
147
161
175
189
204
I
m/z

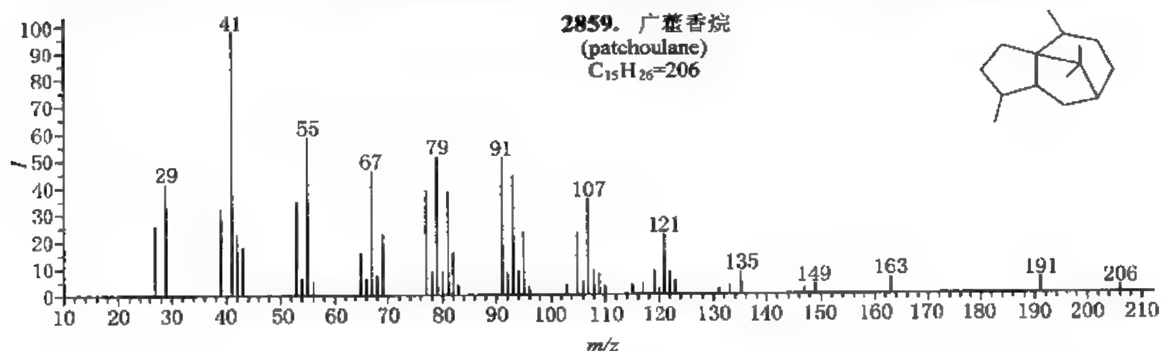

2856. 喇叭烯
(ledene)
C15H24=204
29
41
55
67
79
93
107
119
135
147
161
175
189
204
I
m/z

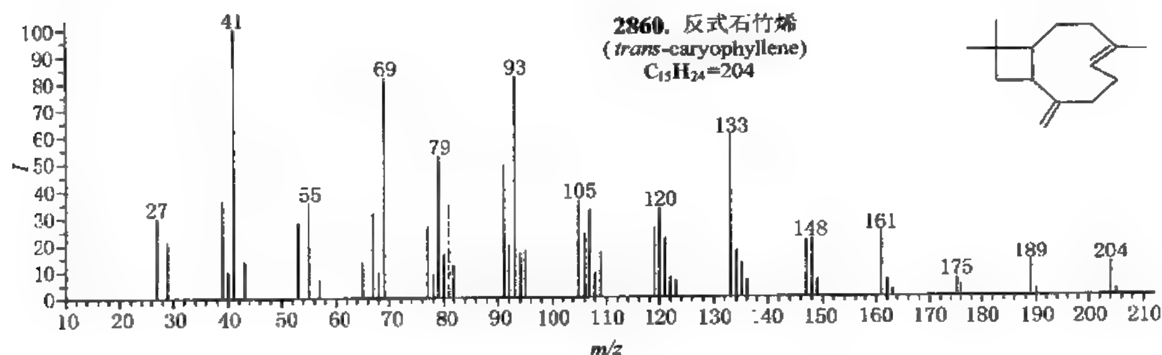

2857. 喇叭茶醇
(ledol)
C15H26O=222
OH
43
55
69
81
95
109
122
133
147
161
179
189
204
222
I
m/z

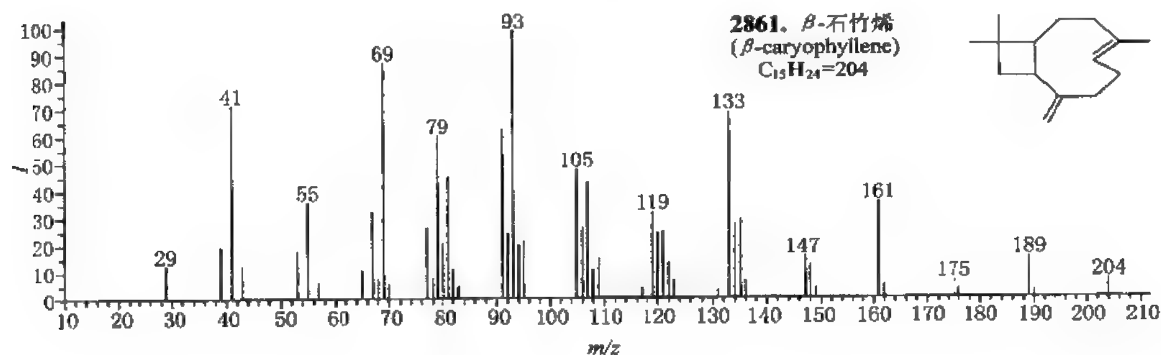



## 十一、广藿香烷类和石竹烷类

广藿香烷（2859）缺乏特征性裂解。石竹烯类（2860，2861）缺乏特征性裂解。

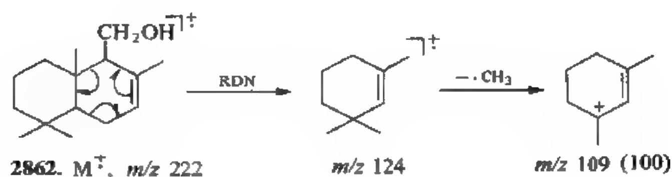


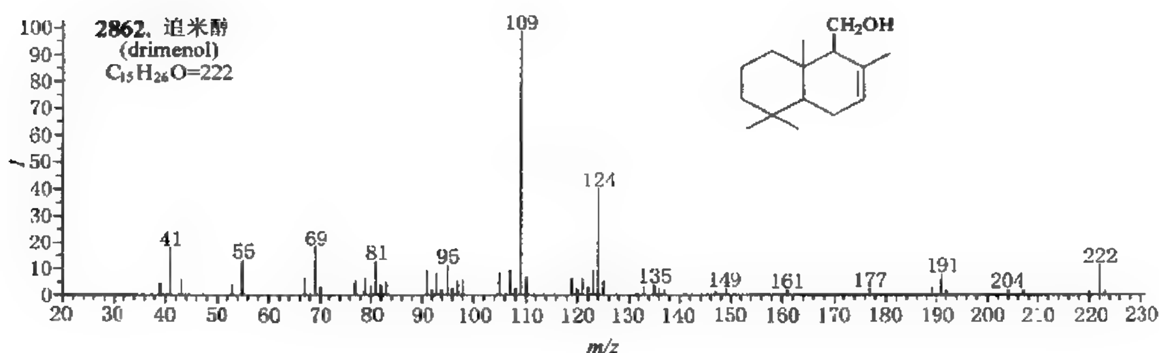



### 十二、血苋烷类

追米醇（2862）有强峰 $m/z$ 124 和 $m/z$ 109，后者来自前者失去甲基的裂解，产生前者的裂解如下：



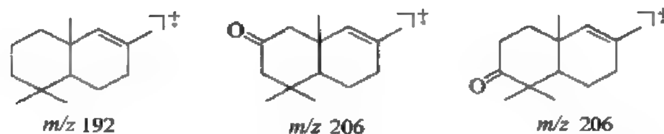




## 第三节　二　萜　类

### 一、勒布烷类

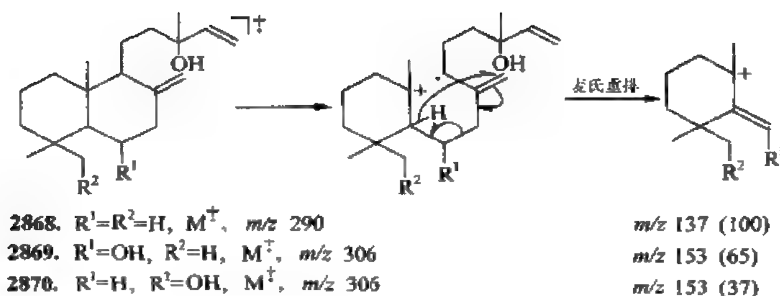
（1）两个勒布三烯（2863，2864）的主要裂解是失去角甲基。

（2）三个六元环氧化物（2865～2867）的分子离子都未出现，这可能是由于它们很易失去 $C_{13}$ 甲基之故。另外三者都有含 A、B 环的离子，分别为 $m/z$ 192、206 和 $m/z$ 206，结构如下：

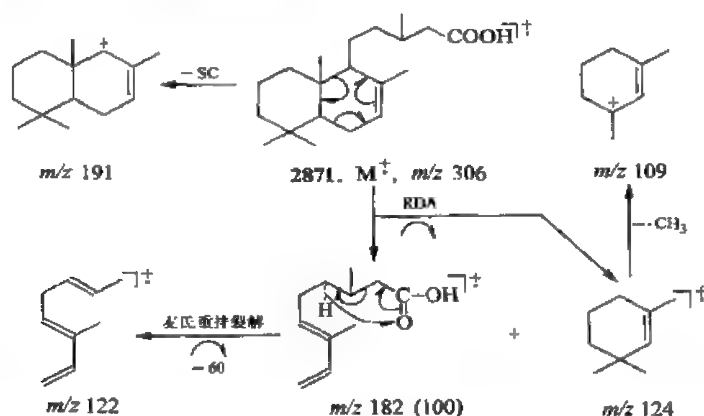



然后各自再失角甲基，分别得离子 $m/z$ 177、191 和 $m/z$ 191。

（3）麦诺醇类（2868～2870）都有来自 A 环的共同离子，分别为 $m/z$ 137、153 和 $m/z$ 153，可能的产生方式如下：




（4）凯替维酸（2871）有下述裂解：

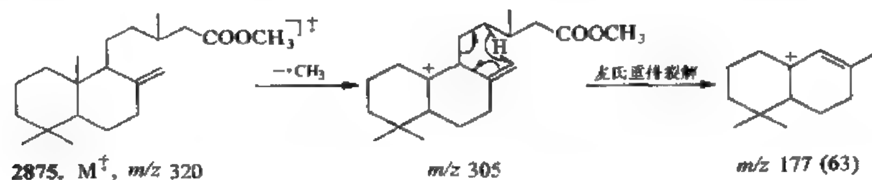



凯替维酸甲酯（2872）有如上述同样的裂解，即B环RDA裂解得互补离子 $m/z$ 196和 $m/z$ 124，前者再进行麦氏重排裂解失去74u得离子 $m/z$ 122，后者再失甲基得离子 $m/z$ 109。

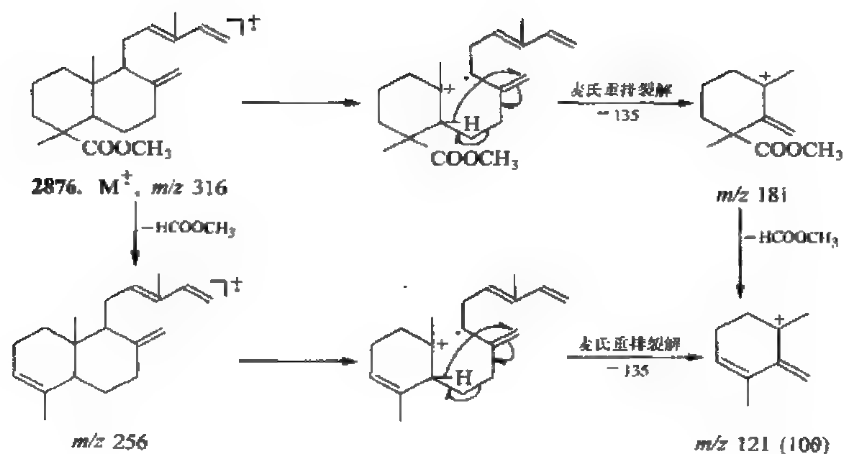
几个 $C_8$、$H_{17}$具有双键的羧酸和甲酯（2873～2875）都有或弱或强的离子 $m/z$ 137，其产生方式与麦诺醇类中的化合物2868是相同的。

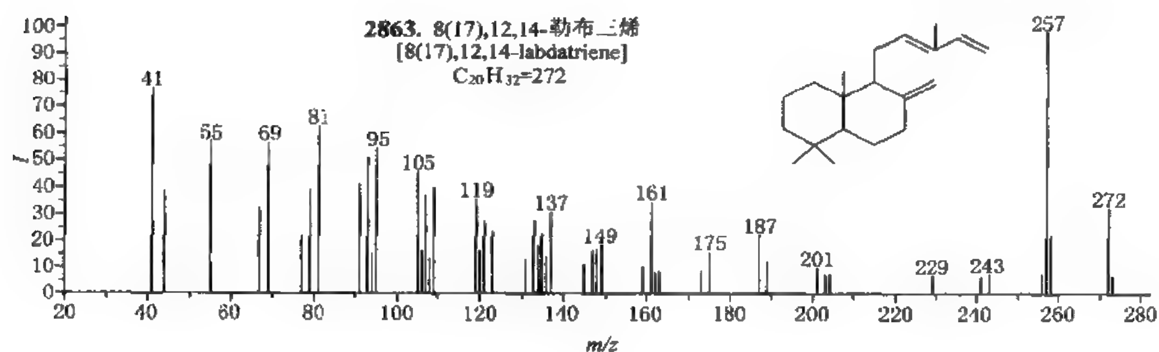
8(17)，13-勒布二烯-15-酸及其甲酯（2873，2874）能由失甲基离子、或直接由分子离子进行 $C_{13}$双键的烯丙裂解、或进行麦氏重排裂解，前者得离子 $m/z$ 189，后者得离子$m/z$ 205和 $m/z$ 204。

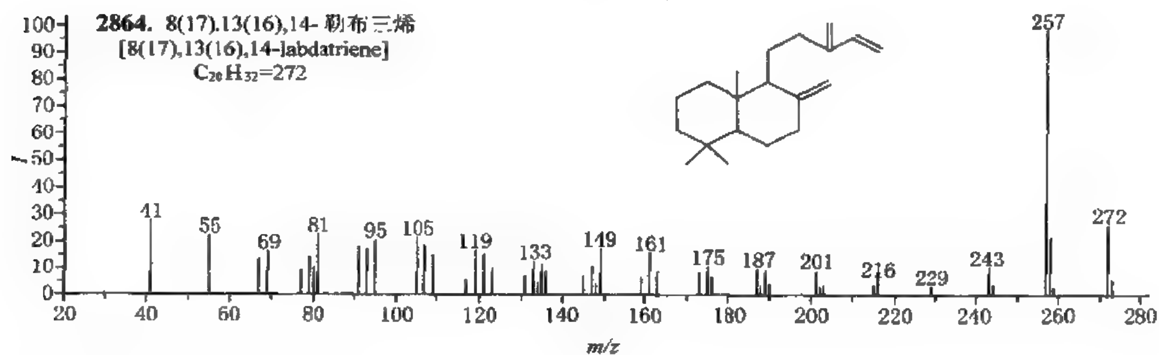
8(17)-勒布烯-15-酸甲酯（2875）的 M－$CH_3$ 离子 $m/z$ 305 进行双键的麦氏重排裂解失去侧链得强峰 $m/z$ 177：

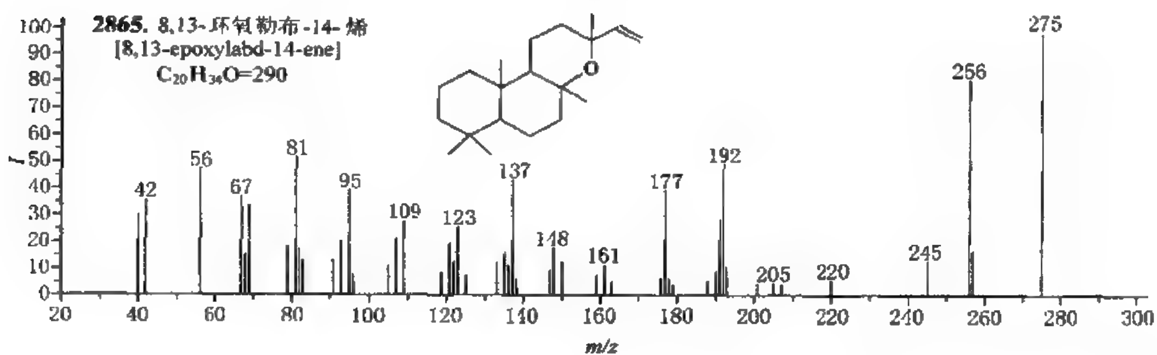


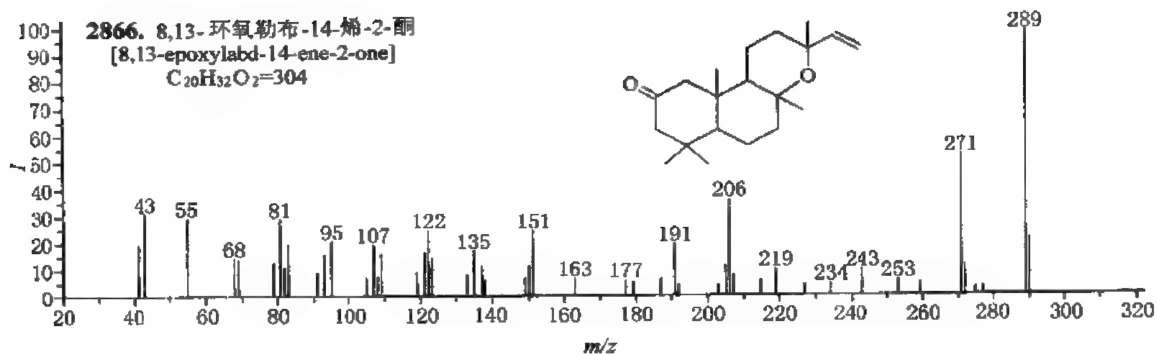

康明酸甲酯类（2876，2877）都有 M－$COOCH_3$ 离子 $m/z$ 257，再失去侧链并转移氢得离子 $m/z$ 175，相当于上述的离子 $m/z$ 137 都移到 $m/z$ 181，但丰度不大。两者的强峰$m/z$ 121（100）可能来自 M－135（$m/z$ 181）再失去甲酸甲酯的裂解，或顺序相反：先失甲酸甲酯得离子 $m/z$ 256，再失 135u。

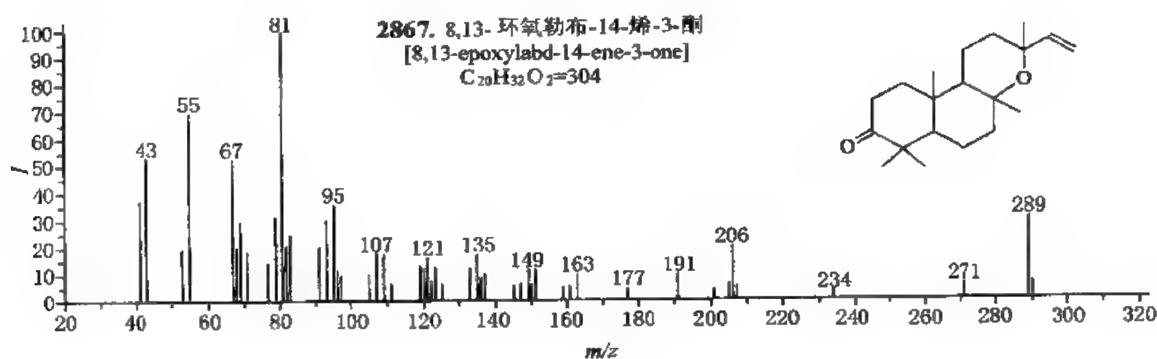

COOCH$_3$
2876. M$^{+\cdot}$, m/z 316
−HCOOCH$_3$
麦氏重排裂解
−135
m/z 181
m/z 256
m/z 121 (100)

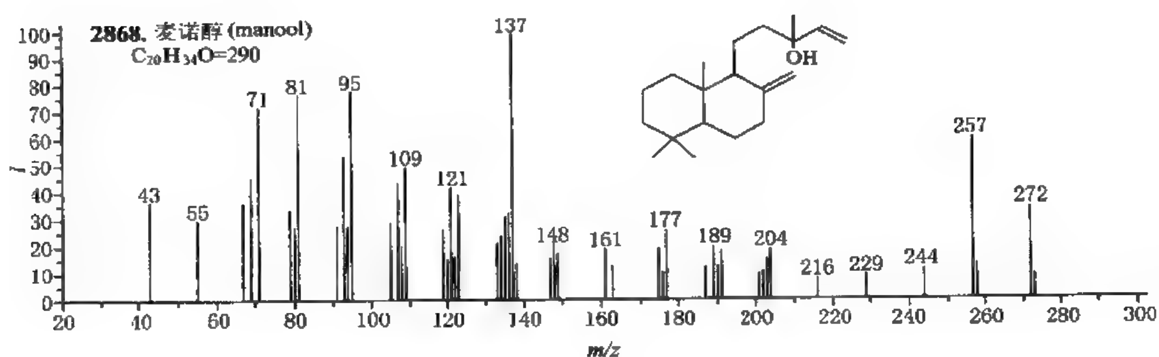

2863. 8(17),12,14-勒布三烯
[8(17),12,14-labdatriene]
C$_{20}$H$_{32}$=272
m/z

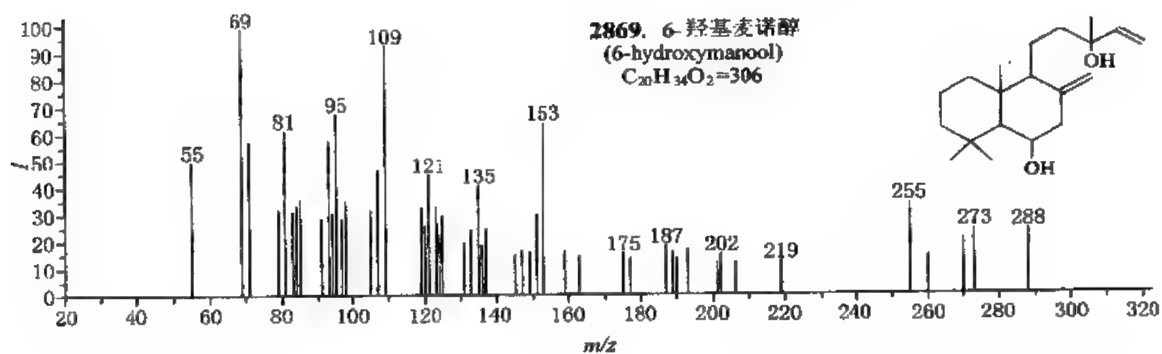

2864. 8(17).13(16),14-勒布三烯
[8(17),13(16),14-labdatriene]
C$_{20}$H$_{32}$=272
m/z

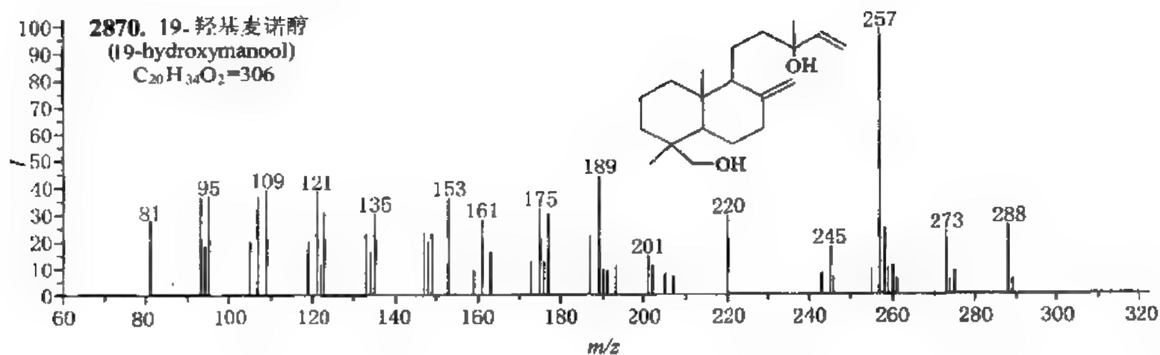

2865. 8,13-环氧勒布-14-烯
[8,13-epoxylabd-14-ene]
C$_{20}$H$_{34}$O=290
m/z

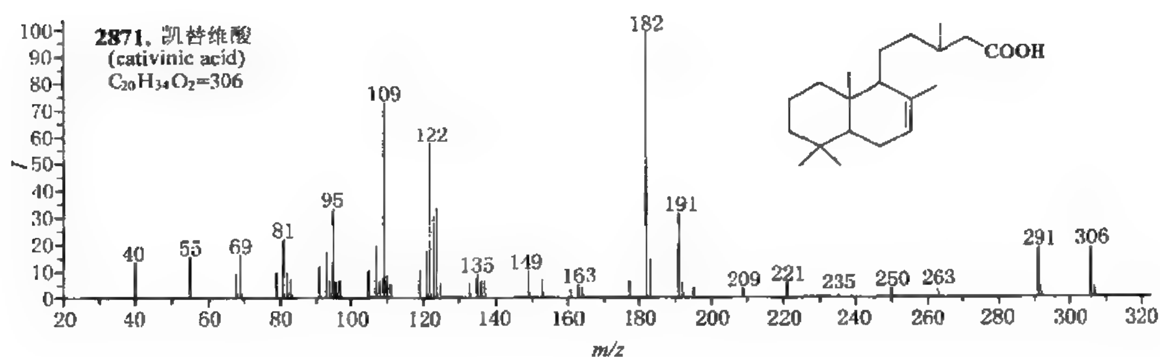

2866. 8,13-环氧勒布-14-烯-2-酮
[8,13-epoxylabd-14-ene-2-one]
C20H32O2=304
I
m/z

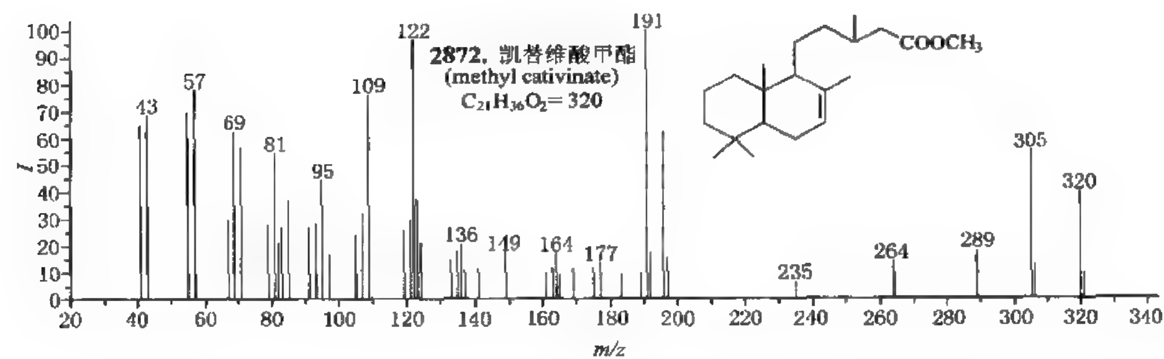

2867. 8,13-环氧勒布-14-烯-3-酮
[8,13-epoxylabd-14-ene-3-one]
C20H32O2=304
I
m/z

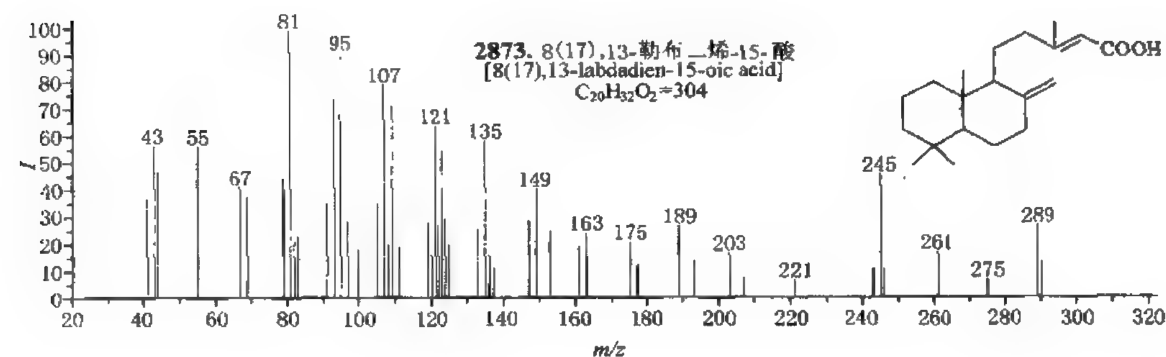

2868. 麦诺醇 (manool)
C20H34O=290
OH
I
m/z

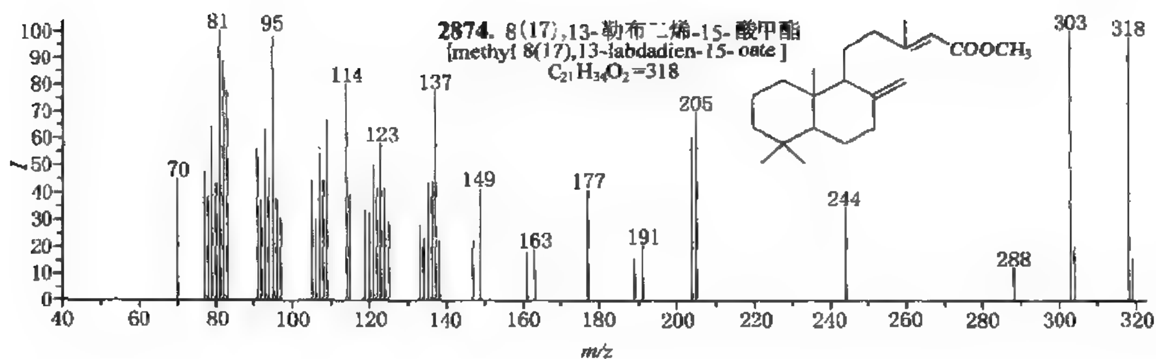

2869. 6-羟基麦诺醇
(6-hydroxymanool)
C20H34O2=306
OH
OH
I
m/z

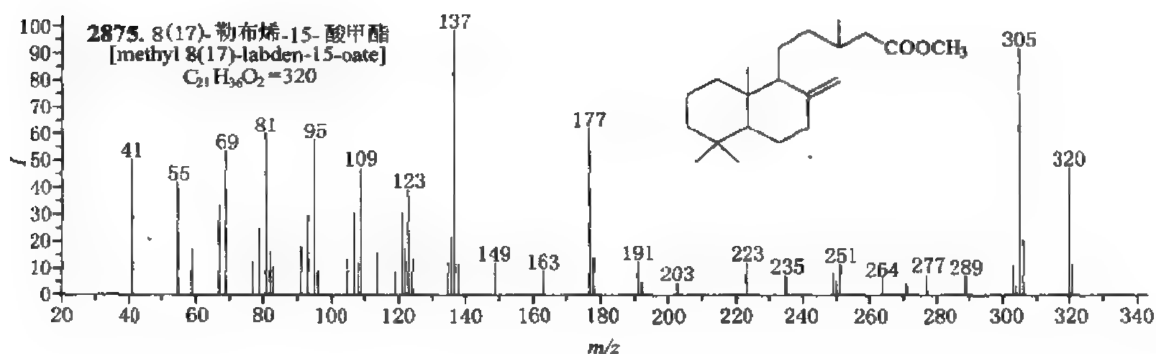

2870. 19-羟基麦诺醇
(19-hydroxymanool)
$C_{20}H_{34}O_2$=306
OH
OH
m/z

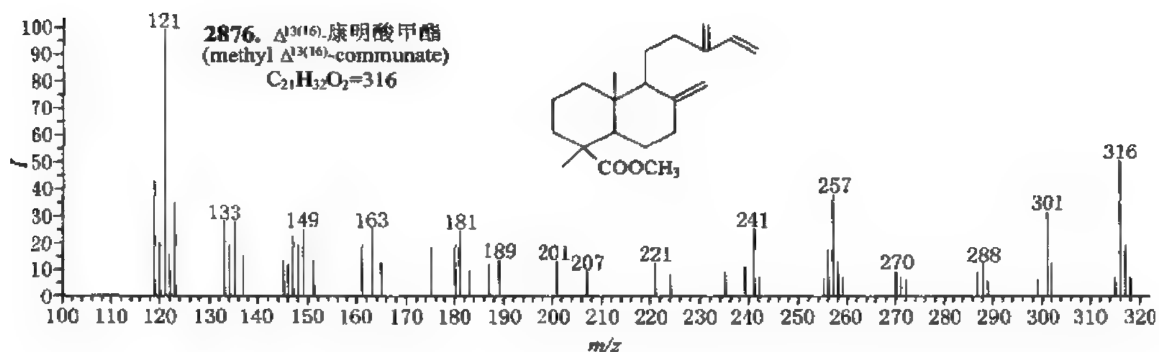

2871. 凯替维酸
(cativinic acid)
$C_{20}H_{34}O_2$=306
COOH
m/z

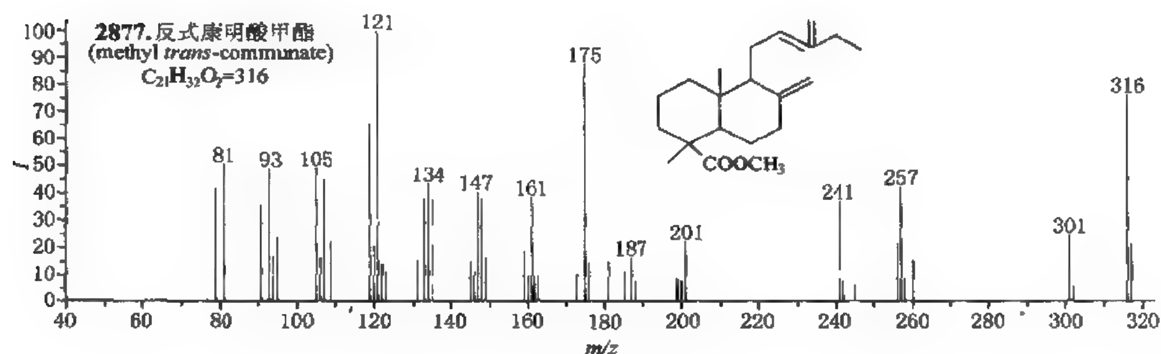

2872. 凯替维酸甲酯
(methyl cativinate)
$C_{21}H_{36}O_2$= 320
$COOCH_3$
m/z


2873. 8(17),13-勒布二烯-15-酸
[8(17),13-labdadien-15-oic acid]
$C_{20}H_{32}O_2$=304
COOH
m/z


2874. 8(17),13-勒布二烯-15-酸甲酯
[methyl 8(17),13-labdadien-15-oate]
C21H34O2=318
COOCH3
70 81 95 114 123 137 149 163 177 191 205 244 288 303 318
m/z
I

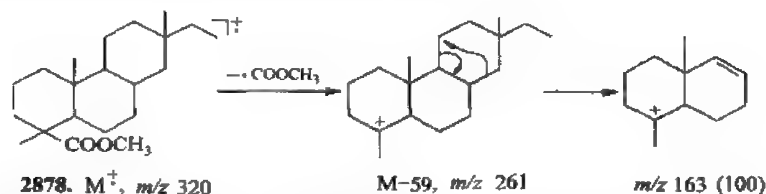

2875. 8(17)-勒布烯-15-酸甲酯
[methyl 8(17)-labden-15-oate]
C21H36O2=320
COOCH3
41 55 69 81 95 109 123 137 149 163 177 191 203 223 235 251 264 277 289 305 320
m/z
I


2876. Δ13(16)-康明酸甲酯
(methyl Δ13(16)-communate)
C21H32O2=316
COOCH3
121 133 149 163 181 189 201 207 221 241 257 270 288 301 316
m/z
I


2877. 反式康明酸甲酯
(methyl trans-communate)
C21H32O2=316
COOCH3
81 93 105 121 134 147 161 175 187 201 241 257 301 316
m/z
I

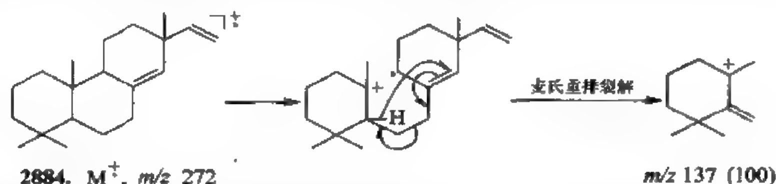
## 二、右松脂烷类

(1) 右松脂烷-19-酸甲酯 (2878) 的主裂解如下：

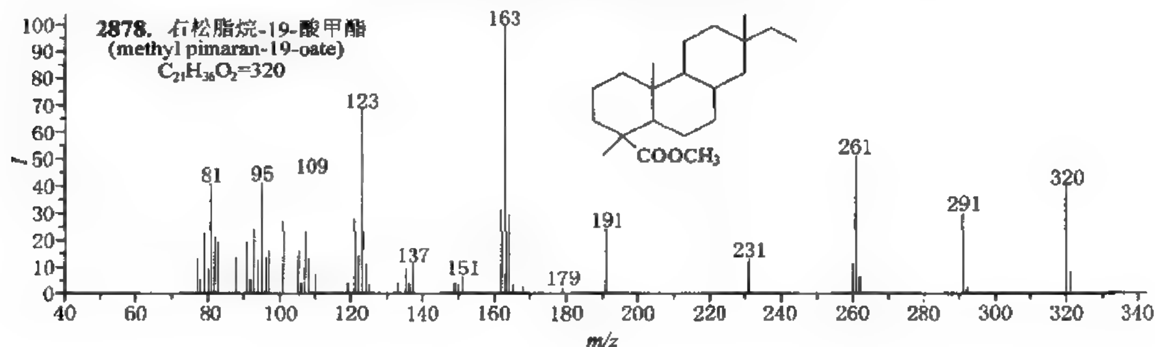


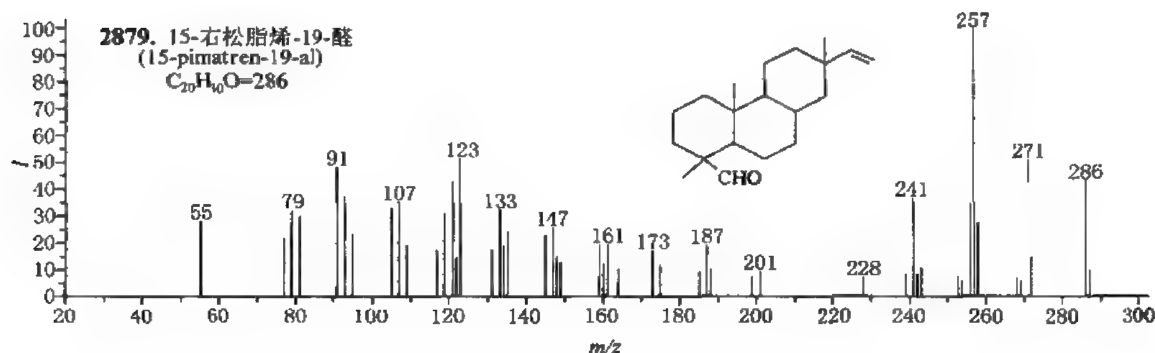

(2) 15-右松脂烯-19-醛 (2879) 的主要裂解是 $M-CH_3-CH_2O$ 和 M−CHO，后者是基峰 (*m/z* 257)。

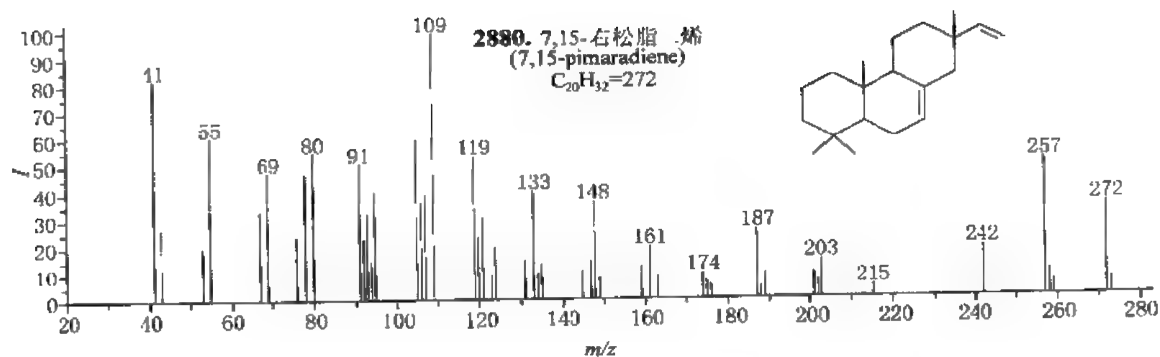
(3) 7,15-右松脂二烯 (2880) 的主要裂解是 $M-CH_3$ 离子再进行 B 环的 RDA 裂解，生成含 A 环的离子 *m/z* 109 (已见前述)。7,15-右松脂二烯酮和醇类 (2881、2882) 缺乏特征性裂解，8,15-右松脂二烯 (2883) 亦缺乏特征性裂解，8(14)，15-右松脂二烯 (2884) 的主要裂解类似于麦诺醇 (2868)，基峰也是 *m/z* 137，且有同样的结构，但分子离子的结构则不同。

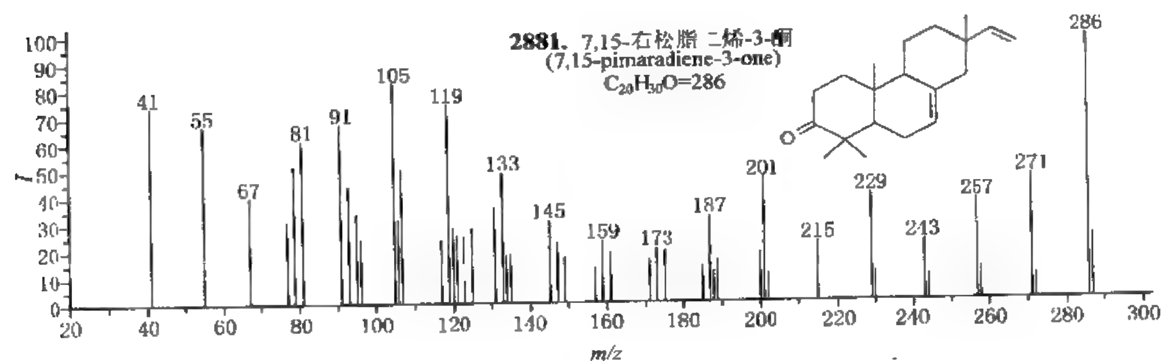


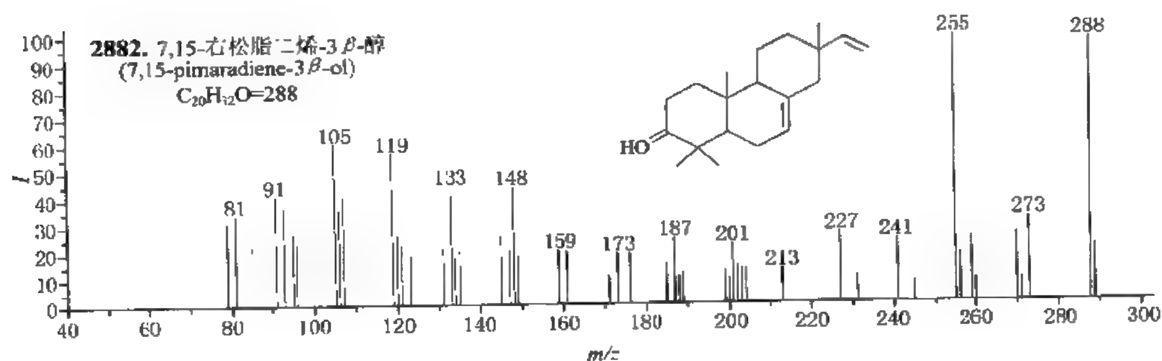

(4) 右松脂酸 (2885) 及其甲酯 (2886) 和二氢右松脂酸 (2887) 的类似离子分别为 *m/z* 167、181和 *m/z* 167，各自再失甲酸或甲酸甲酯均得离子 *m/z* 121。

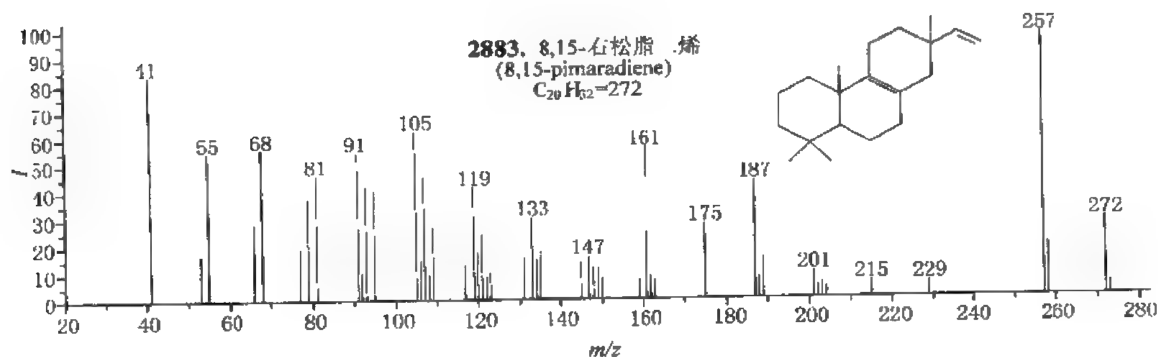


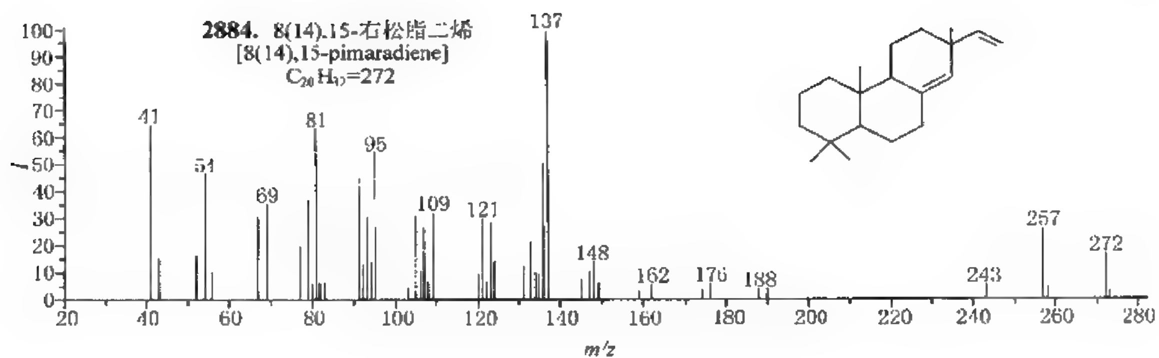



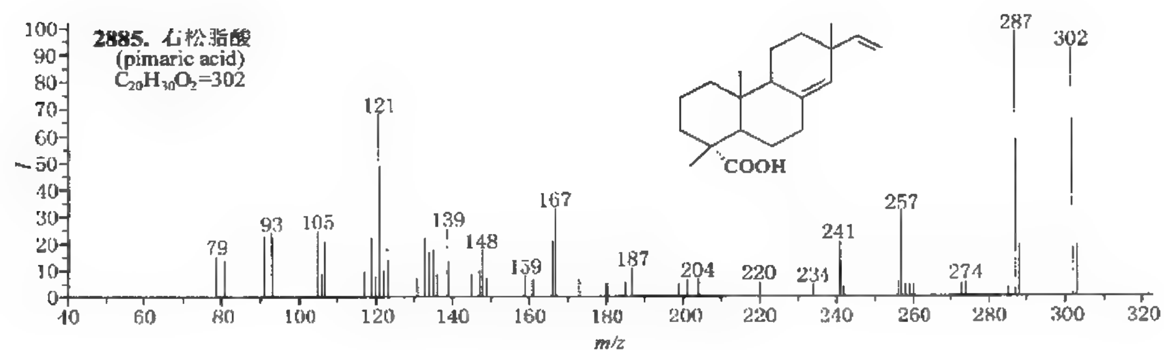

2880. 7,15-石松脂二烯
(7,15-pimaradiene)
$C_{20}H_{32}$=272
41
55
69
80
91
109
119
133
148
161
174
187
203
215
242
257
272
I
m/z

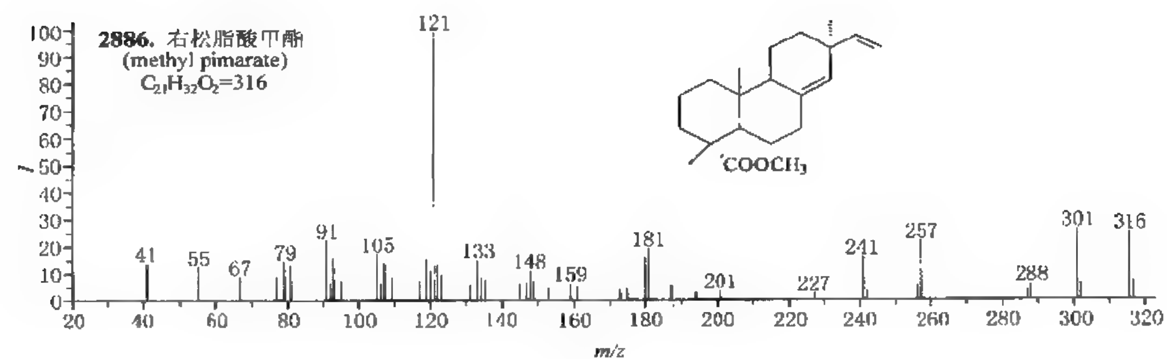

2881. 7,15-石松脂二烯-3-酮
(7,15-pimaradiene-3-one)
$C_{20}H_{30}O$=286
41
55
67
81
91
105
119
133
145
159
173
187
201
215
229
243
257
271
286
I
m/z

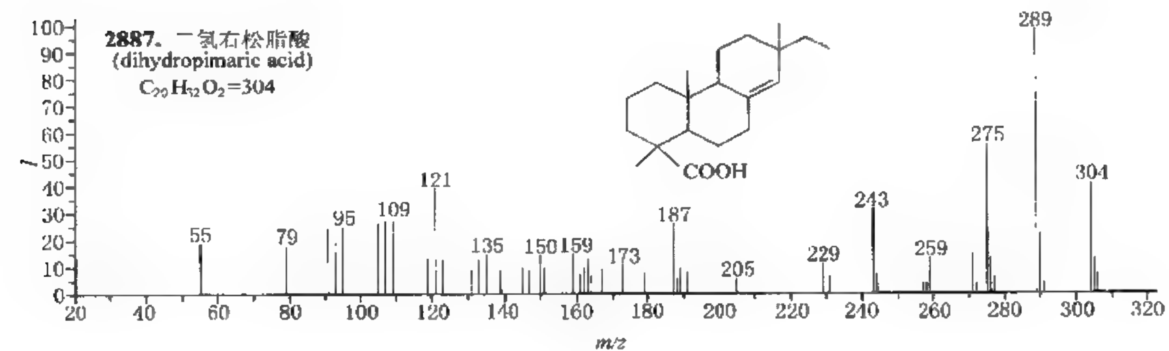

2882. 7,15-石松脂二烯-3β-醇
(7,15-pimaradiene-3β-ol)
$C_{20}H_{32}O$=288
HO
81
91
105
119
133
148
159
173
187
201
213
227
241
255
273
288
I
m/z


2883. 8,15-石松脂二烯
(8,15-pimaradiene)
$C_{20}H_{32}$=272
41
55
68
81
91
105
119
133
147
161
175
187
201
215
229
257
272
I
m/z


2884. 8(14),15-右松脂二烯
[8(14),15-pimaradiene]
$C_{20}H_{32}$=272
41
54
69
81
95
109
121
137
148
162
176
188
243
257
272
I
m/z


2885. 右松脂酸
(pimaric acid)
$C_{20}H_{30}O_2$=302
COOH
79
93
105
121
139
148
159
167
187
204
220
234
241
257
274
287
302
I
m/z


2886. 右松脂酸甲酯
(methyl pimarate)
$C_{21}H_{32}O_2$=316
$COOCH_3$
41
55
67
79
91
105
121
133
148
159
181
201
227
241
257
288
301
316
I
m/z


2887. 二氢右松脂酸
(dihydropimaric acid)
$C_{20}H_{32}O_2$=304
COOH
55
79
95
109
121
135
150
159
173
187
205
229
243
259
275
289
304
I
m/z

## 三、考兰烷类

(1) 考兰烷-13-醇(2888)的主要裂解是氢重排后失去$C_3H_7$，D环清除。

(2) 考兰烷-16-醇类(2889～2891)的主要裂解是$M-H_2O$和$M-C_3H_6O$，有$C_{19}$醛基和羟亚甲基者(2890和2891)又有M—CHO和$M-CH_2OH$及二者的再失水离子。

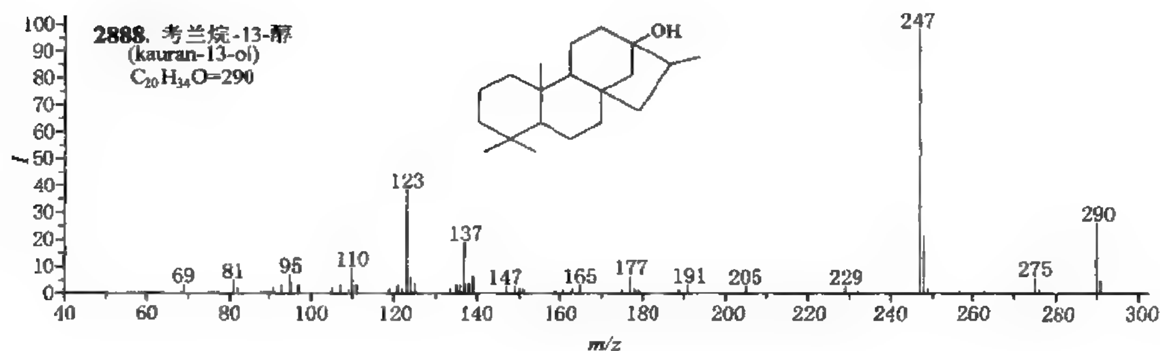
(3) 考兰-15-烯(2892)和考兰-16-烯(2893)都有离子$m/z$ 120，这个离子含C、D环：

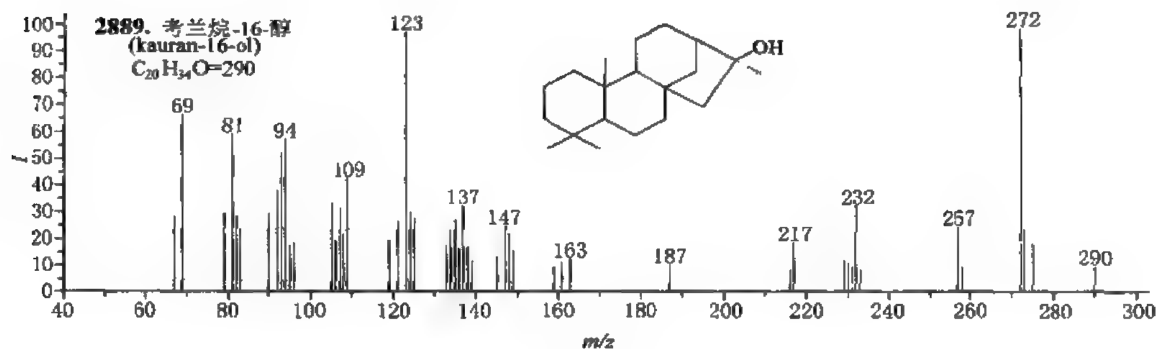



(4) 两个考兰烯酸类(2894，2895)都有M—COOH离子为其特征性裂解产物。

(5) 两个考兰烯内酯类(2896，2897)都有离子$m/z$ 137和$m/z$ 109，后者来自前者失去一氧化碳。

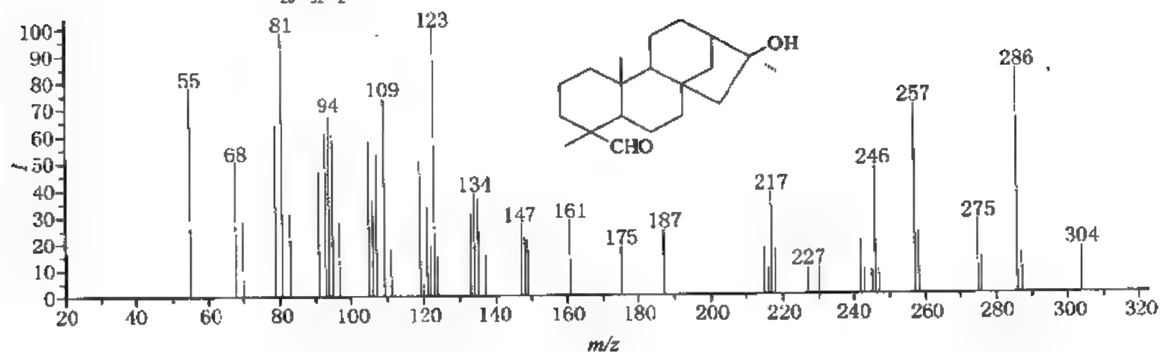


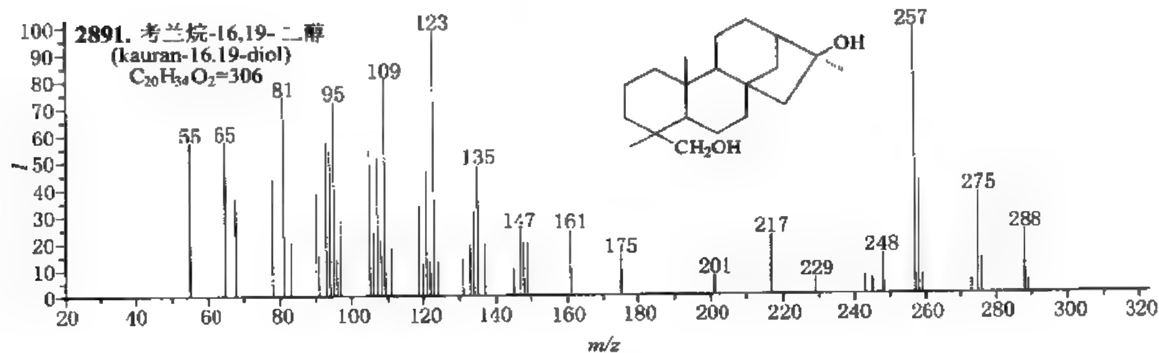



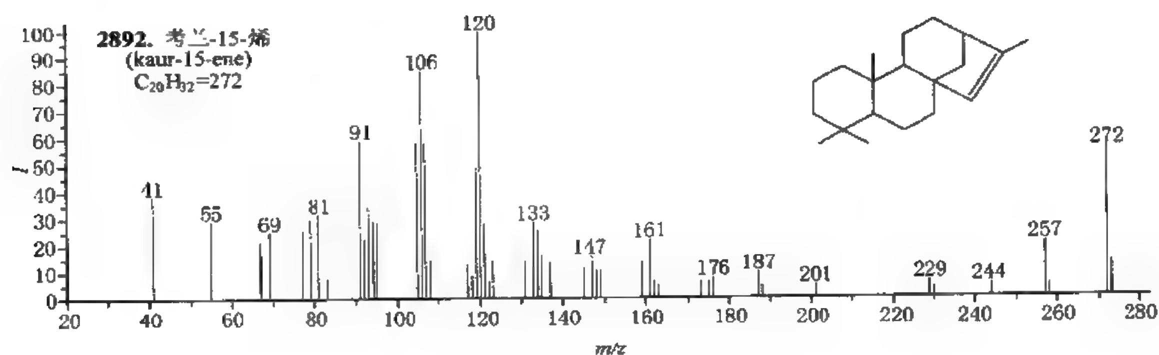



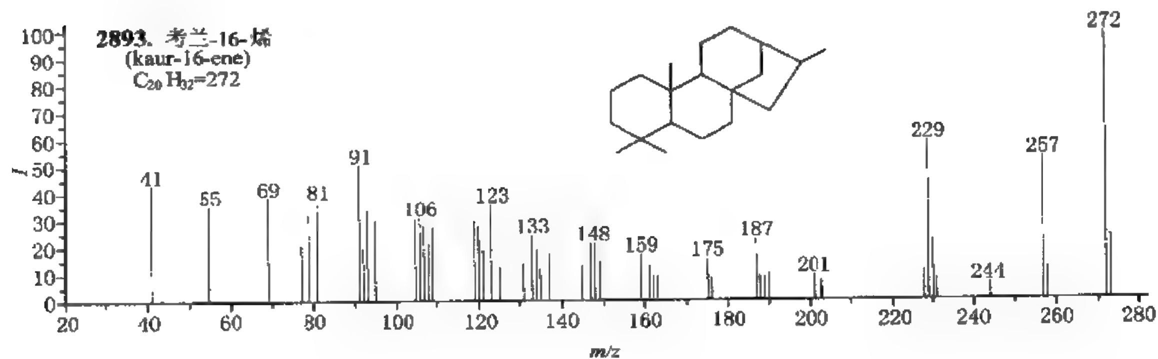
**2890.** 16-羟基考兰烷-19-醛 (16-hydroxykauran-19-al)

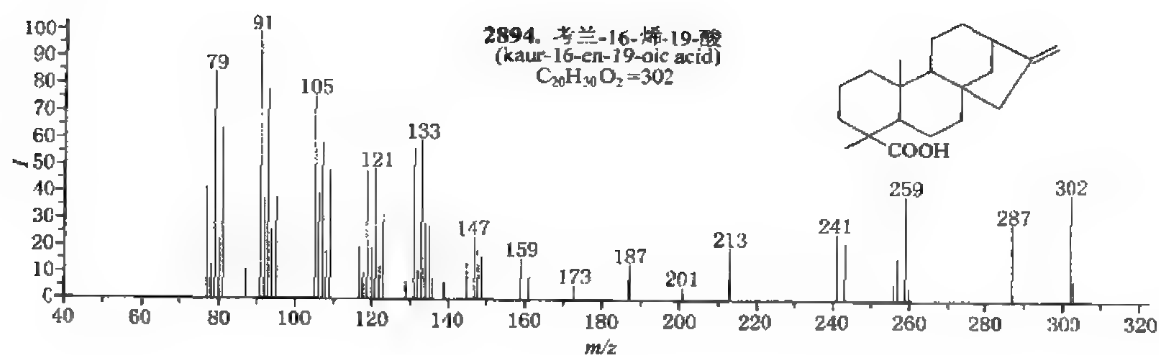
$C_{20}H_{32}O_2$=304



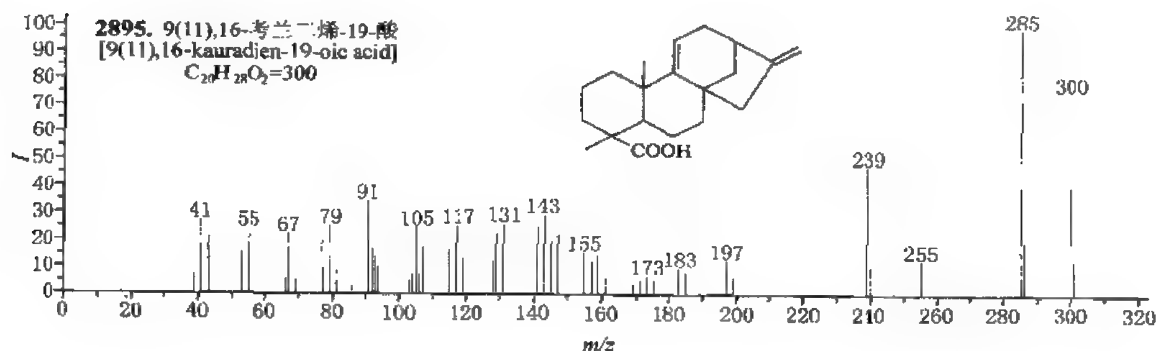



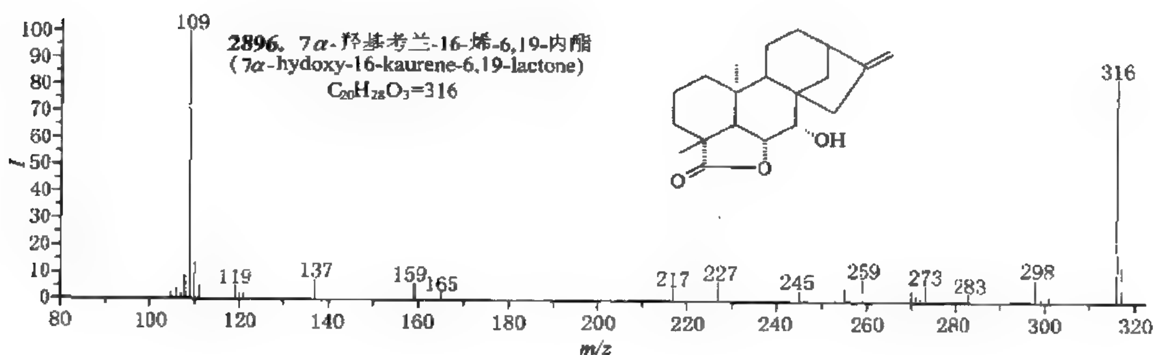





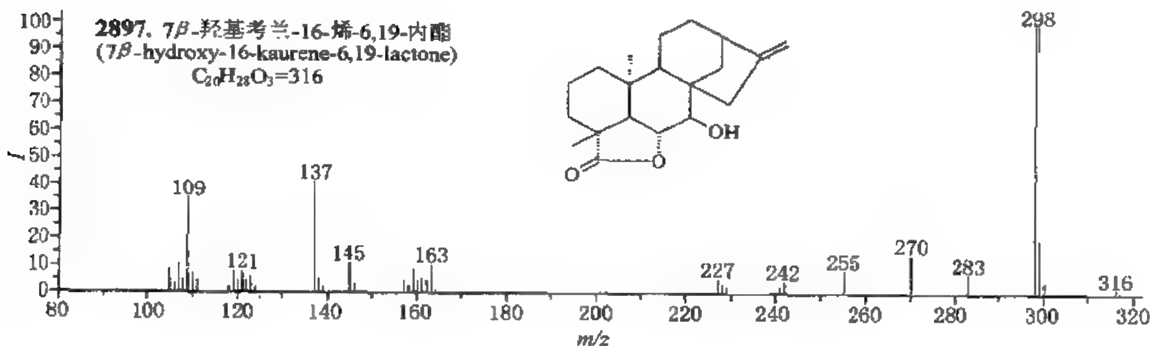
2894. 考兰-16-烯-19-酸
(kaur-16-en-19-oic acid)
$C_{20}H_{30}O_2$=302
COOH
79 91 105 121 133 147 159 173 187 201 213 241 259 287 302
I
m/z

2895. 9(11),16-考兰二烯-19-酸
[9(11),16-kauradien-19-oic acid]
$C_{20}H_{28}O_2$=300
COOH
41 55 67 79 91 105 117 131 143 155 173 183 197 239 255 285 300
I
m/z

2896. 7α-羟基考兰-16-烯-6,19-内酯
(7α-hydoxy-16-kaurene-6,19-lactone)
$C_{20}H_{28}O_3$=316
OH
O
109 119 137 159 165 217 227 245 259 273 283 298 316
I
m/z

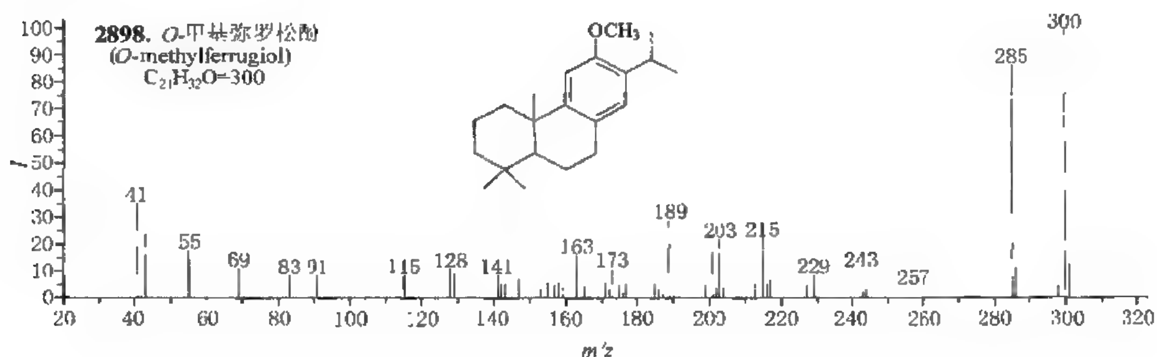
2897. 7β-羟基考兰-16-烯-6,19-内酯
(7β-hydroxy-16-kaurene-6,19-lactone)
$C_{20}H_{28}O_3$=316
OH
O
109 121 137 145 163 227 242 255 270 283 298 316
I
m/z

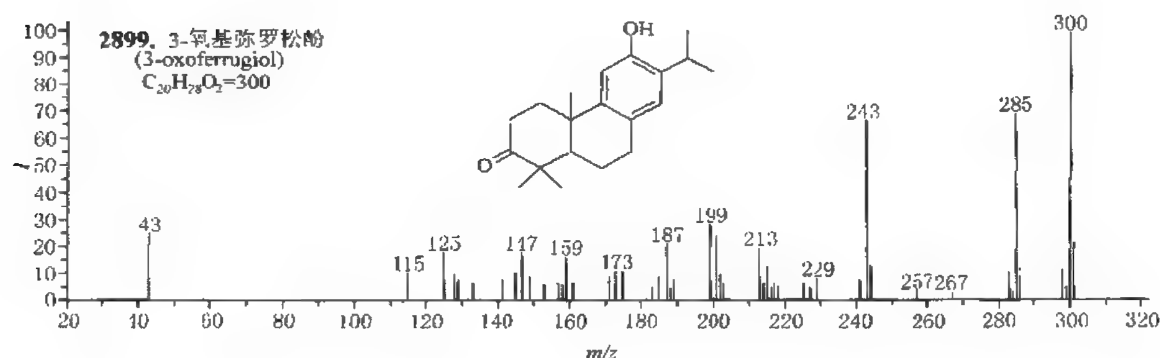
## 四、松香烷类

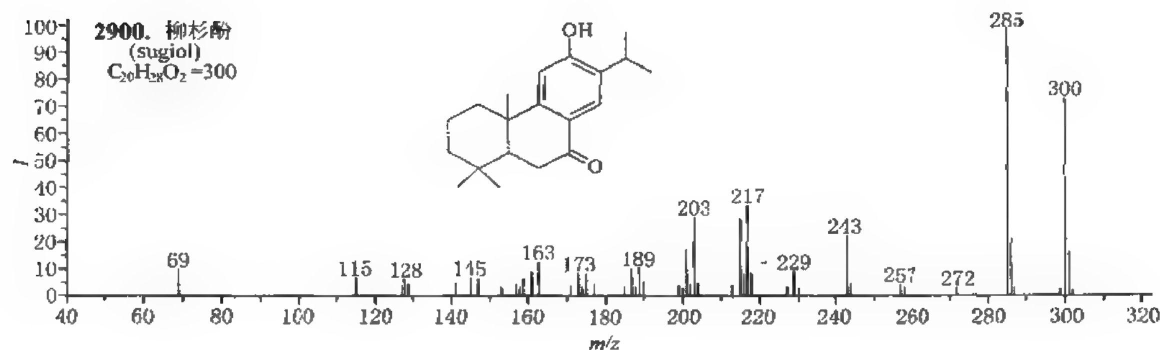
(1) 简单取代的芳三烯类化合物 (2898～2903) 主要裂解是 M－$CH_3$，中质量区的离子都是来自失去 A 环和部分 B 环、保留 C 环的离子。

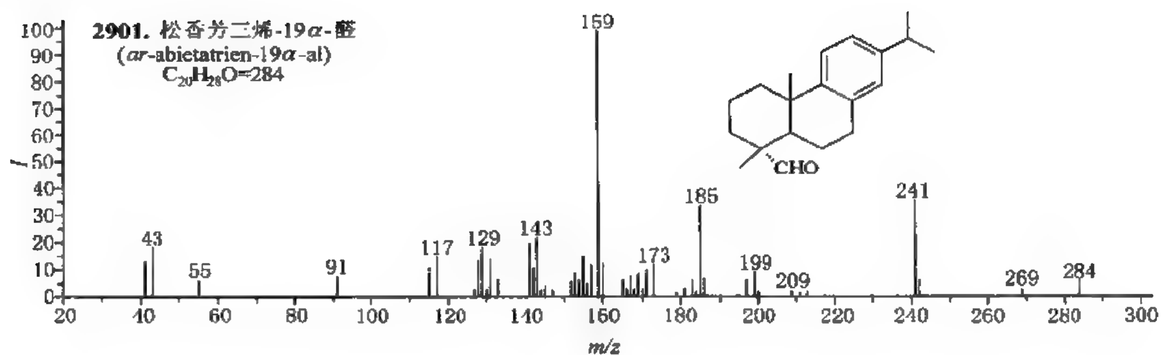
(2) 两个松香芳三烯-19-酸 (2904, 2905) 的主要裂解途径是 M－$CH_3$－HCOOH －$C_3H_6$。

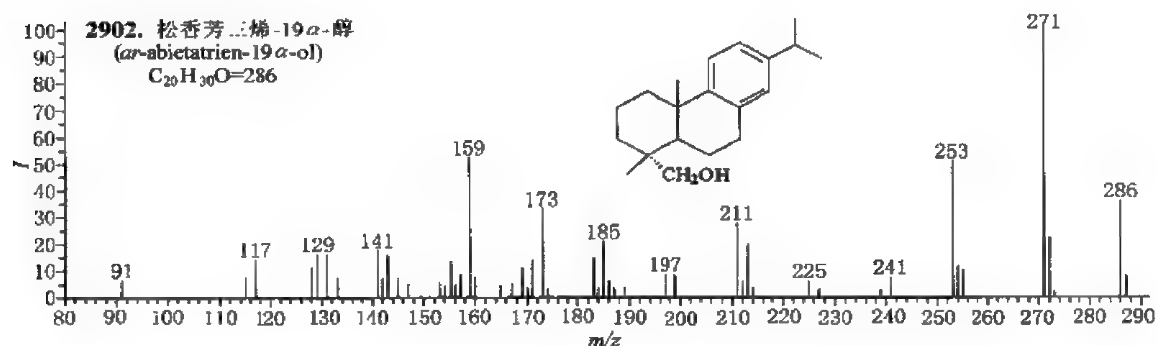
(3) 桃塔酚类 (2906～2909) 的裂解主要是 M－$CH_3$，失去的甲基都是角甲基，中质量区的各离子也是失去 A 环和部分 B 环产生的。

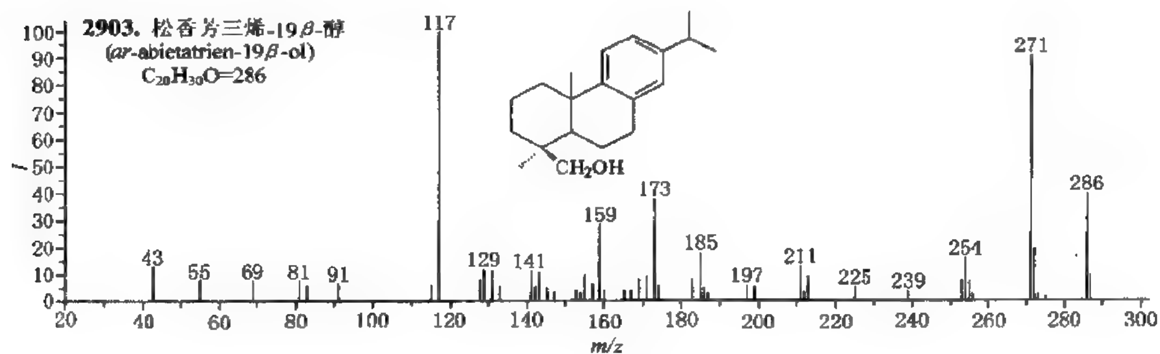


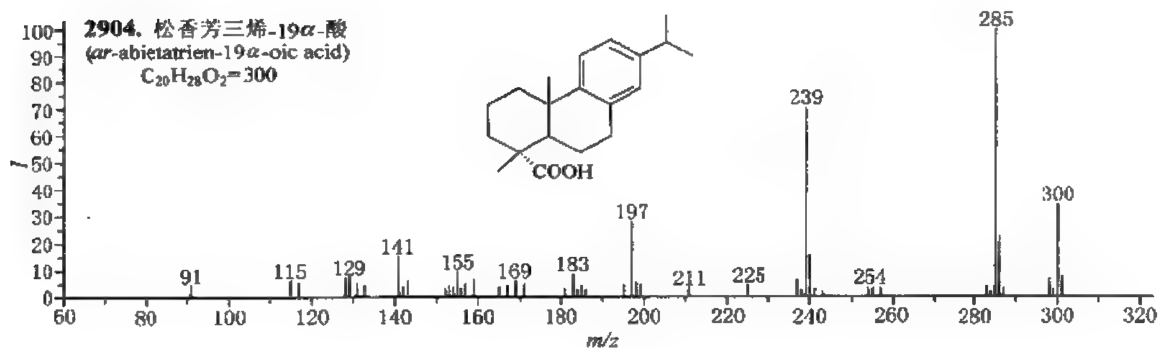



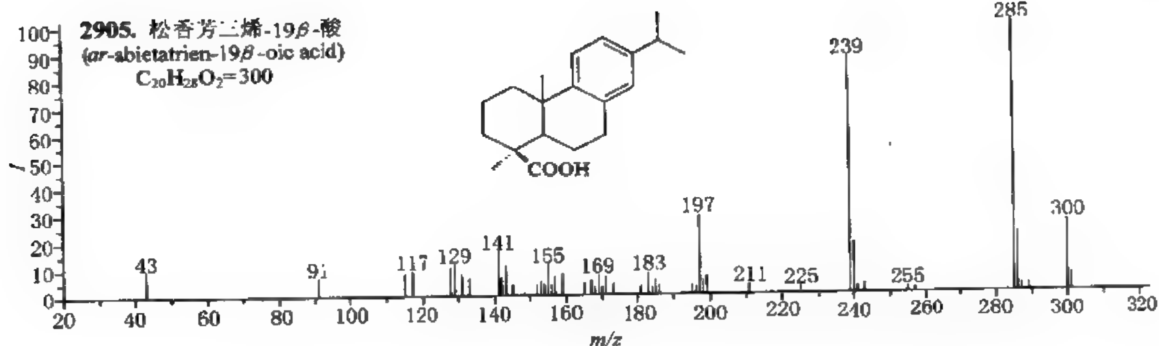



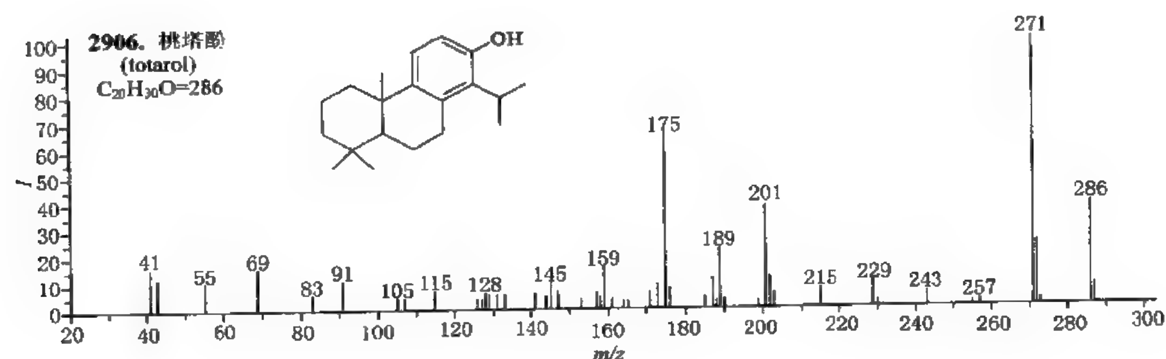

2901. 松香芳三烯-19α-醛
(ar-abietatrien-19α-al)
C20H28O=284
CHO
I
m/z

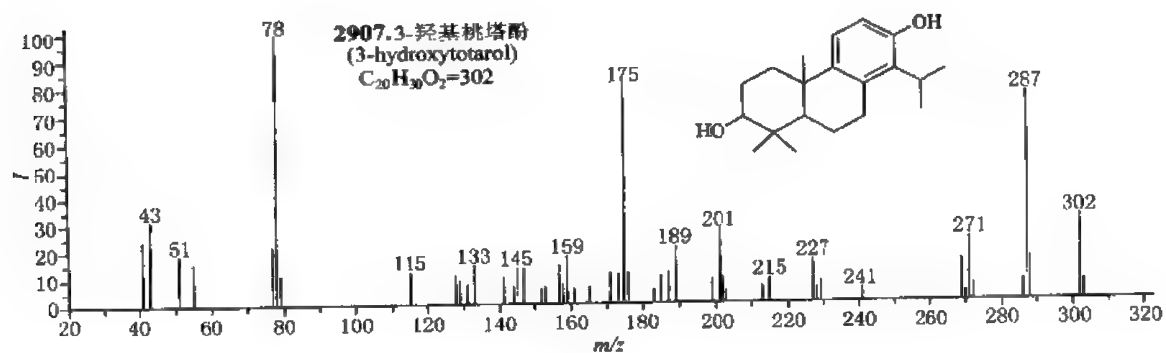

2902. 松香芳三烯-19α-醇
(ar-abietatrien-19α-ol)
C20H30O=286
CH2OH
I
m/z

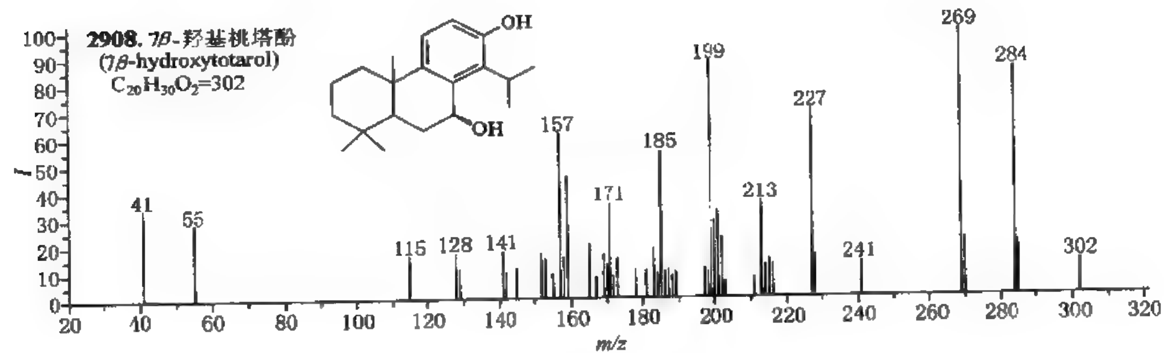

2903. 松香芳三烯-19β-醇
(ar-abietatrien-19β-ol)
C20H30O=286
CH2OH
I
m/z

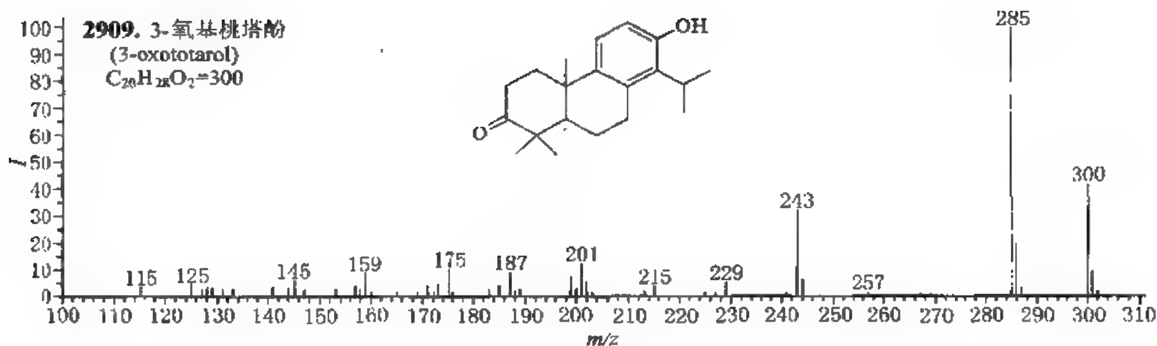

2904. 松香芳三烯-19α-酸
(ar-abietatrien-19α-oic acid)
C20H28O2=300
COOH
I
m/z


2905. 松香芳三烯-19β-酸
(ar-abietatrien-19β-oic acid)
C20H28O2=300
COOH
43
91
117
129
141
155
169
183
197
211
225
239
256
285
300
m/z
I


2906. 桃塔酚
(totarol)
C20H30O=286
OH
41
55
69
83
91
105
115
128
145
159
175
189
201
215
229
243
257
271
286
m/z
I


2907. 3-羟基桃塔酚
(3-hydroxytotarol)
C20H30O2=302
OH
HO
43
51
78
115
133
145
159
175
189
201
215
227
241
271
287
302
m/z
I

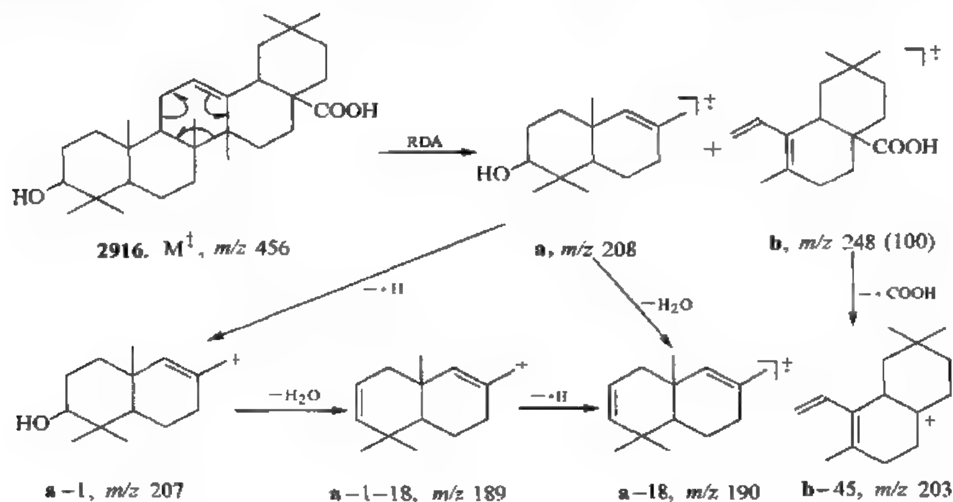

2908. 7β-羟基桃塔酚
(7β-hydroxytotarol)
C20H30O2=302
OH
OH
41
55
115
128
141
157
171
185
199
213
227
241
269
284
302
m/z
I



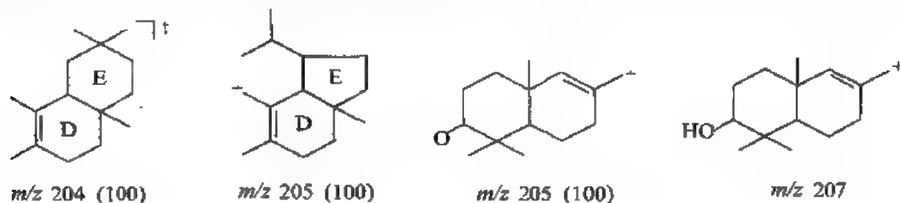

## 第四节 三 萜 类

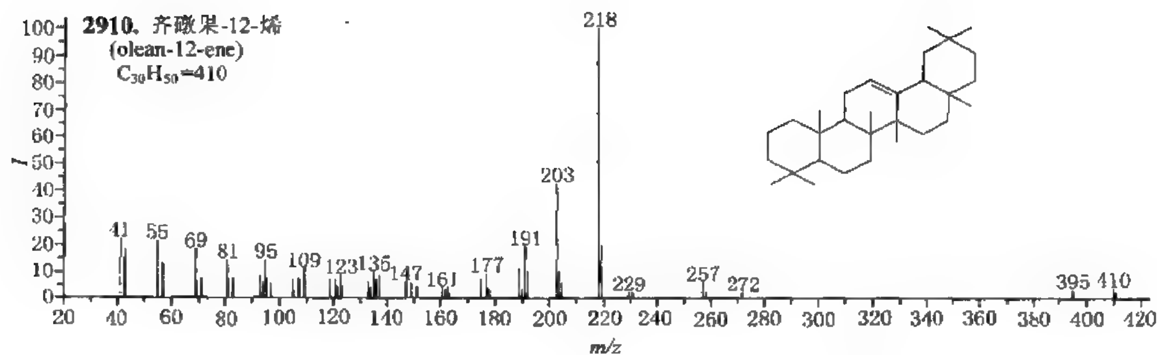
### 一、齐墩果烷类

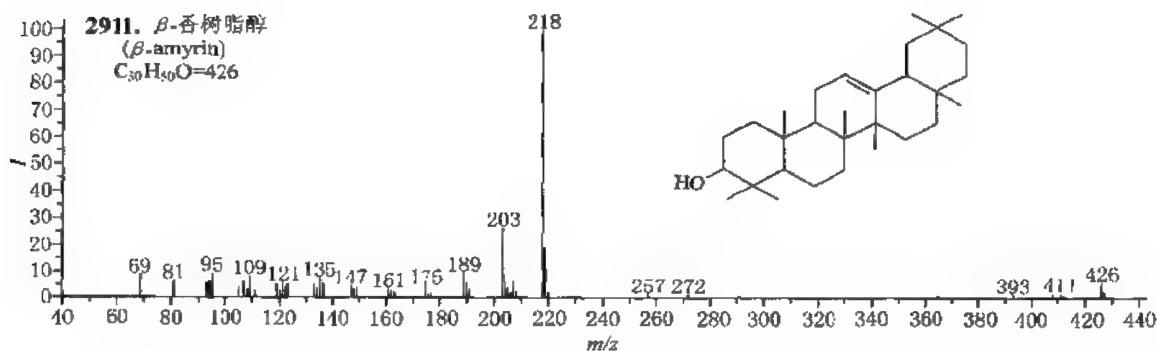
(1) 齐墩果-12-烯(2910)和熊果-12-烯(2923)及其醛、醇、酸和甲酯、乙酸酯类(2910～2928)的主要特征裂解方式是C环进行的RDA裂解。把分子离子分为含A、B环的离子**a**和含D、E环的离子**b**，离子**a**多数很弱，离子**b**多数很强或为基峰；只有在D、E环取代基很多时，离子**b**的相对丰度才会减弱下来。离子**a**和**b**还能继续裂解，根据取代基的性质不同，离子**a**常能产生**a**—H，**a**—$H_2O$，**a**—H—$H_2O$和**a**—HOAc等；离子**b**则主要是能失去$C_{17}$角取代基，例如**b**—$CH_3$，**b**—CHO，**b**—$CH_2OH$，**b**—COOH和**b**—$COOCH_3$等，这些离子还能再失水或失甲酸甲酯等等。以下以齐墩果酸(2916)为例，说明这些裂解：

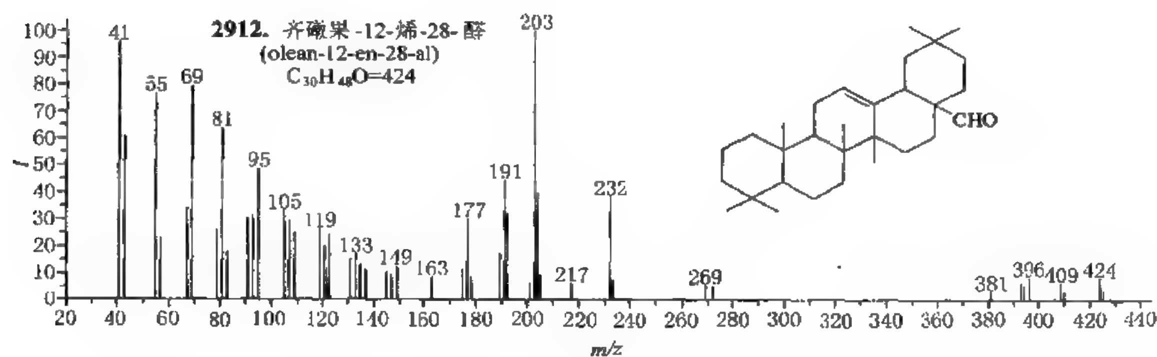


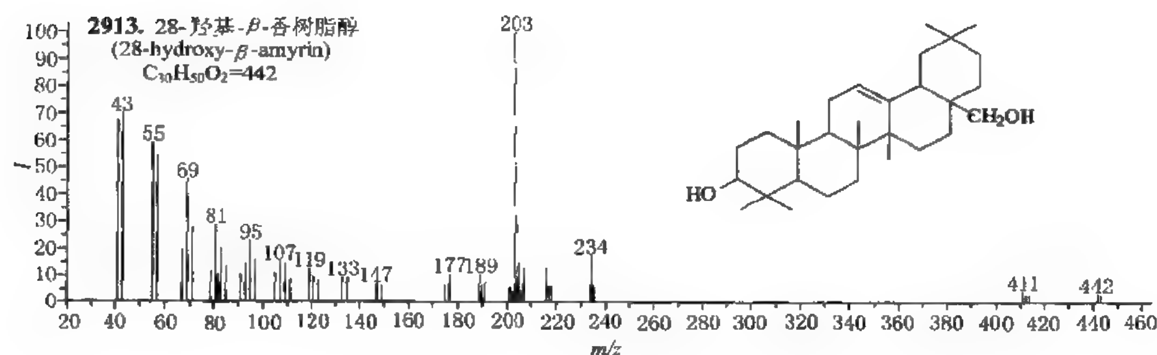

(2) 齐墩果-18-烯(2929)的裂解较为复杂，基峰$m/z$204可能含有D、E环：

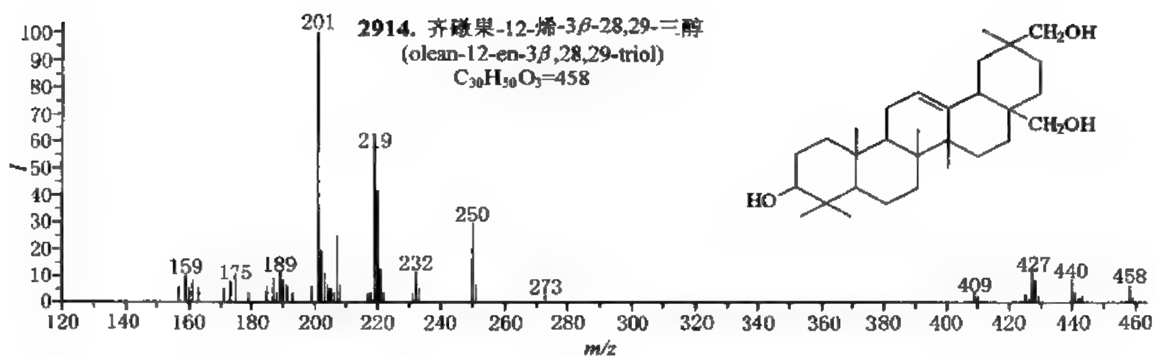



2910. 齐墩果-12-烯
(olean-12-ene)
$C_{30}H_{50}$=410
I
m/z
218
203
191
177
41
55
69
81
95
109
123
135
147
161
229
257
272
395
410

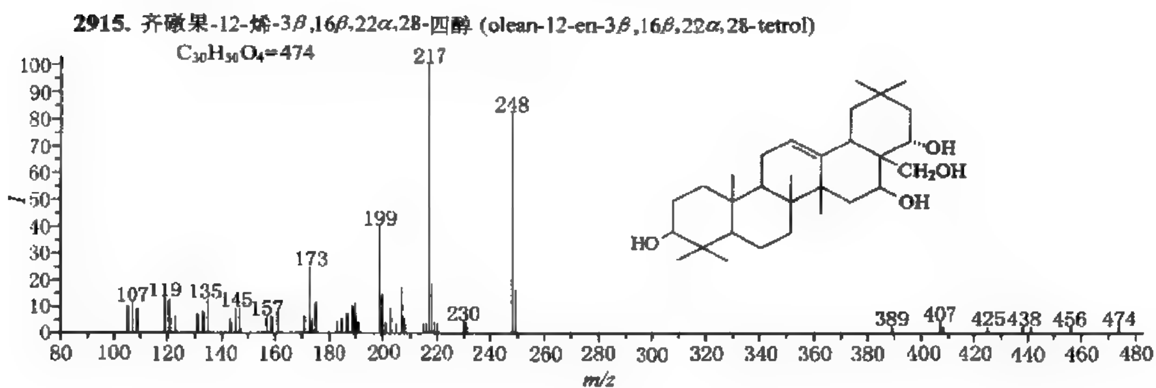

2911. β-香树脂醇
(β-amyrin)
$C_{30}H_{50}O$=426
I
m/z
HO
218
203
189
69
81
95
109
121
135
147
161
175
257
272
393
411
426


2912. 齐墩果-12-烯-28-醛
(olean-12-en-28-al)
$C_{30}H_{48}O$=424
I
m/z
CHO
203
41
55
69
81
95
105
119
133
149
163
177
191
217
232
269
381
396
409
424

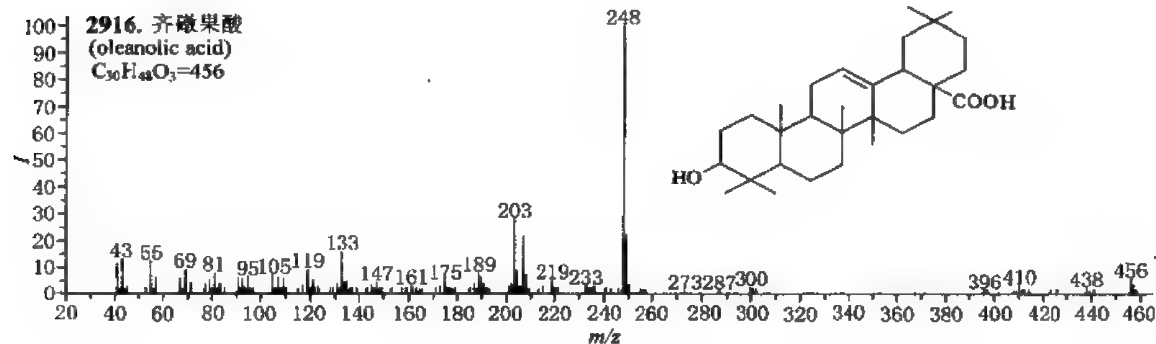

2913. 28-羟基-β-香树脂醇
(28-hydroxy-β-amyrin)
$C_{30}H_{50}O_2$=442
I
m/z
HO
CH2OH
203
43
55
69
81
95
107
119
133
147
177
189
234
411
442



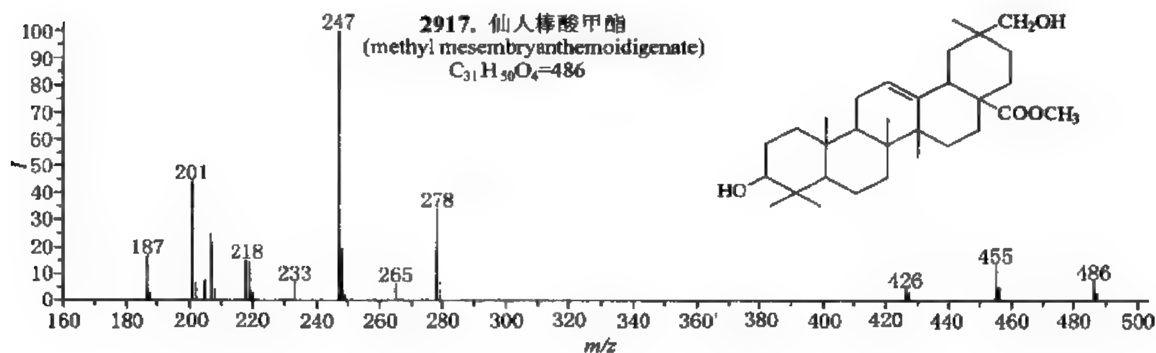
2914. 齐墩果-12-烯-3β-28,29-二醇
(olean-12-en-3β,28,29-triol)
C30H50O3=458
CH2OH
CH2OH
HO
201
219
250
159
175
189
232
273
409
427
440
458
m/z

2915. 齐墩果-12-烯-3β,16β,22α,28-四醇 (olean-12-en-3β,16β,22α,28-tetrol)
C30H50O4=474
217
248
199
173
107
119
135
145
157
230
389
407
425
438
456
474
OH
CH2OH
OH
HO
m/z

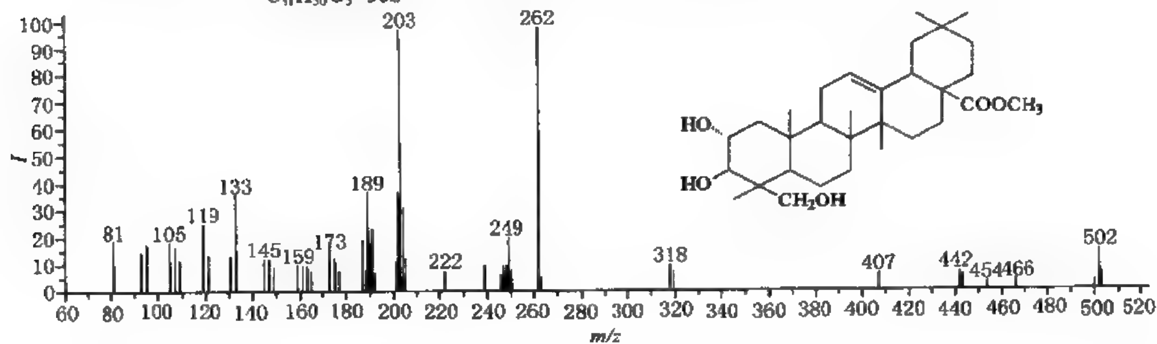
2916. 齐墩果酸
(oleanolic acid)
C30H48O3=456
248
203
133
43
55
69
81
95
105
119
147
161
175
189
219
233
273
287
300
396
410
438
456
COOH
HO
m/z

2917. 仙人棒酸甲酯
(methyl mesembryanthemoidigenate)
C31H50O4=486
CH2OH
COOCH3
HO
247
201
278
187
218
233
265
426
455
486
m/z

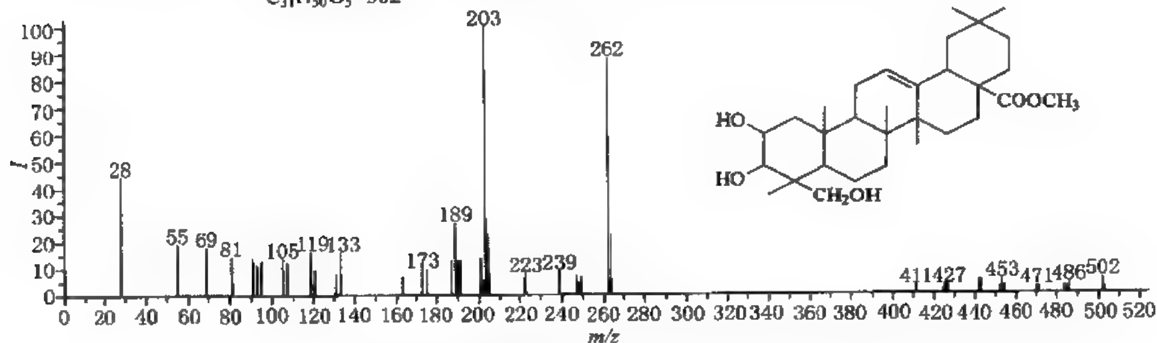
**2918.** 2α,3β,23-三羟基齐墩果-12-烯-28-酸甲酯 (methyl 2α,3β,23-trihydroxyolean-12-en-28-oate)

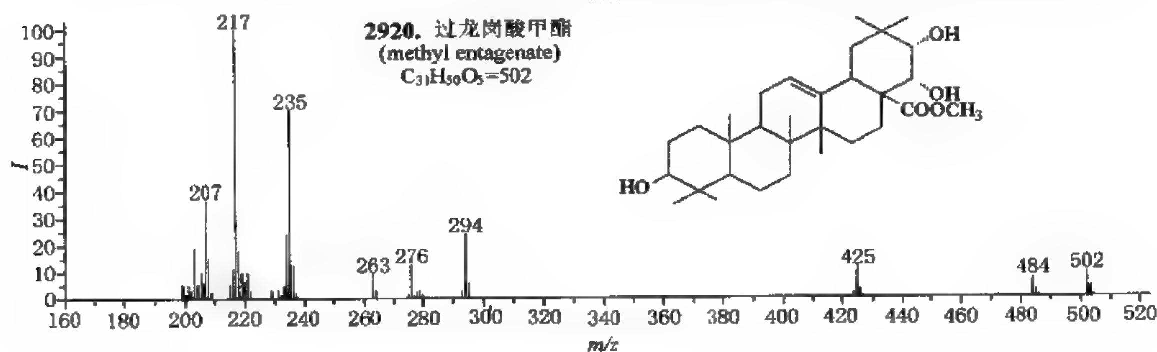
$C_{31}H_{50}O_5$=502




**2919.** 2β,3β,23-三羟基齐墩果-12-烯-28-酸甲酯 (methyl 2β,3β,23-trihydroxyolean-12-en-28-oate)

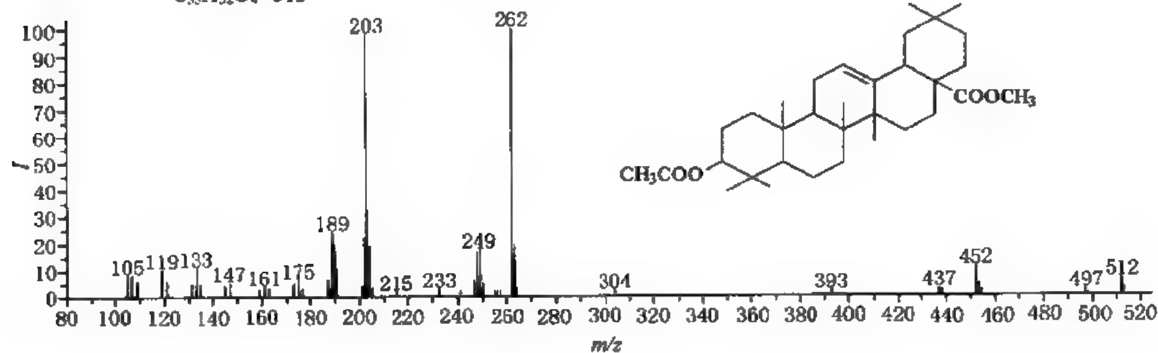
$C_{31}H_{50}O_5$=502



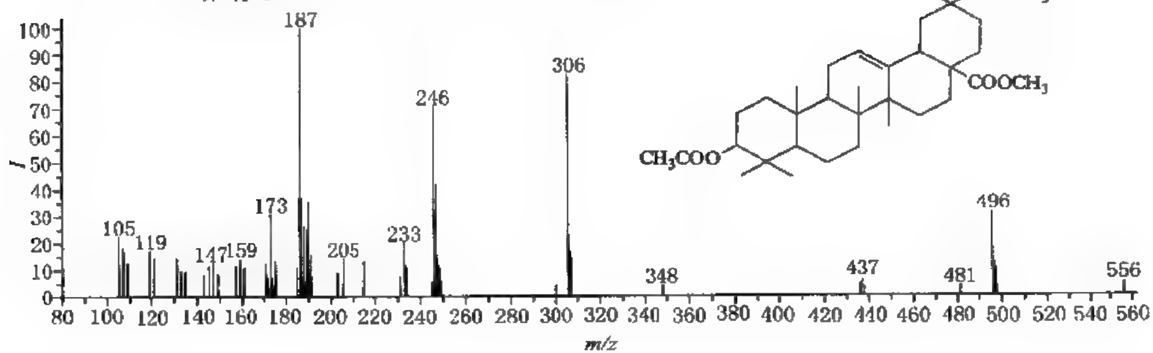

**2921.** 3-*O*-乙酰基齐墩果酸甲酯 (methyl 3-*O*-acetyloleanolate)

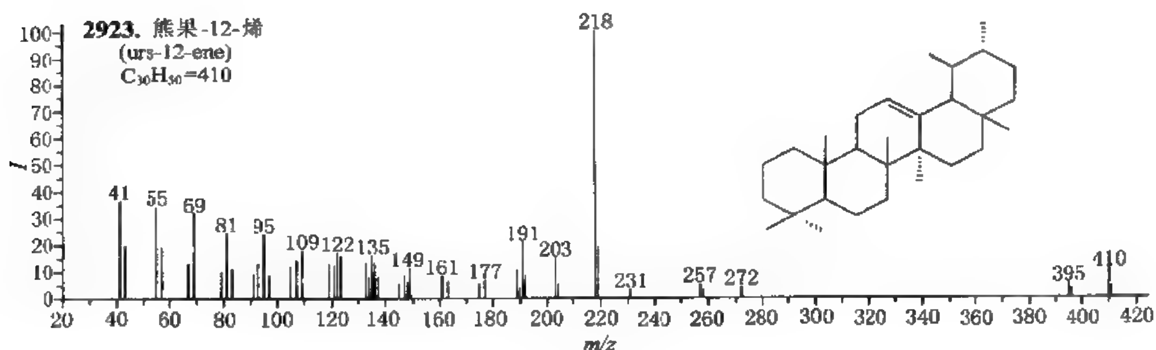
$C_{33}H_{52}O_4$=512

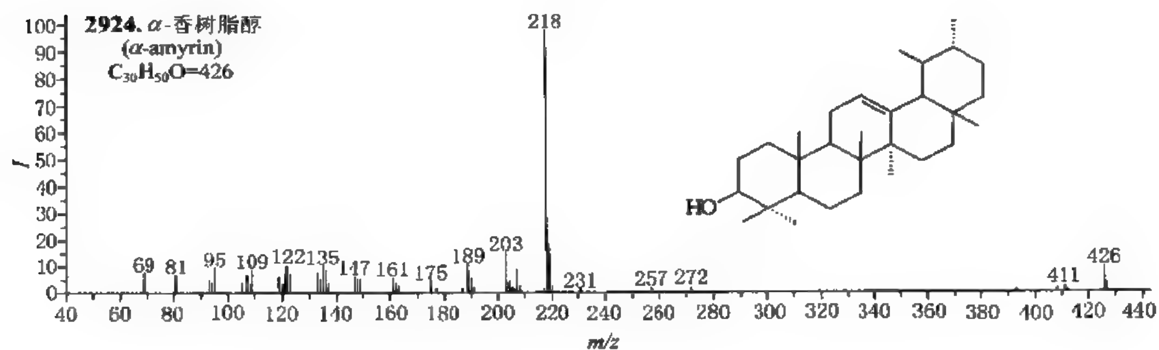


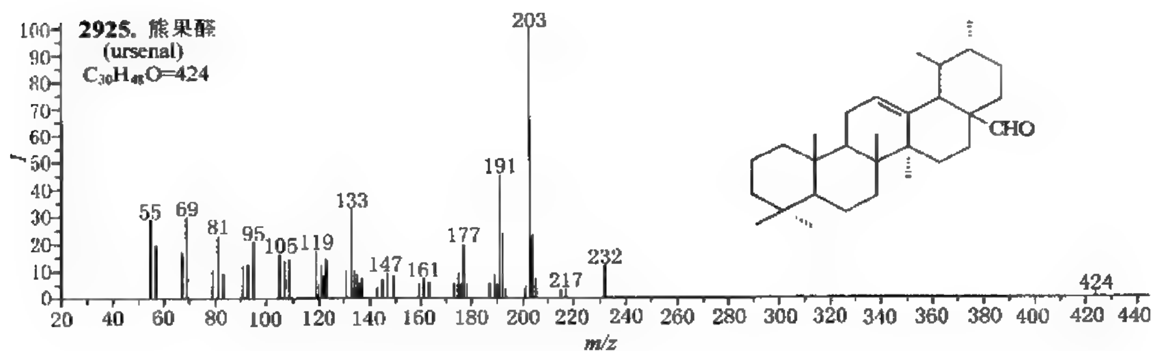
**2922.** 乙酰基粟米草酸二甲酯 (dimethyl acetylspergulagenate)

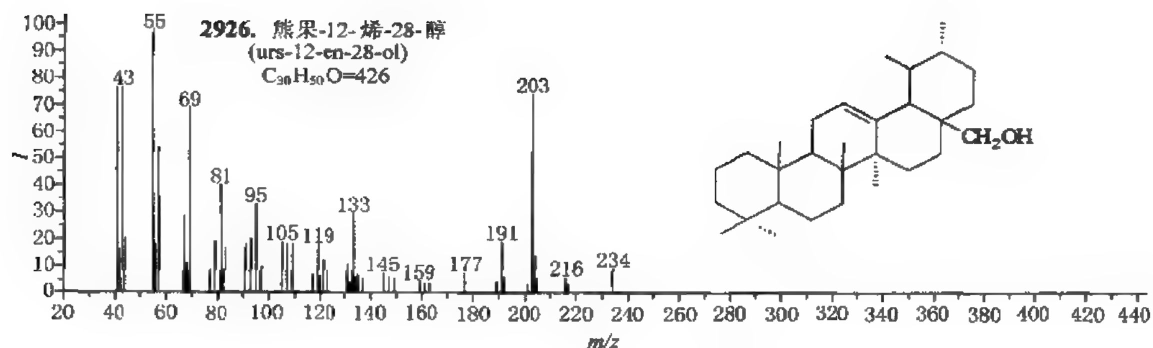
$C_{34}H_{52}O_6$=556

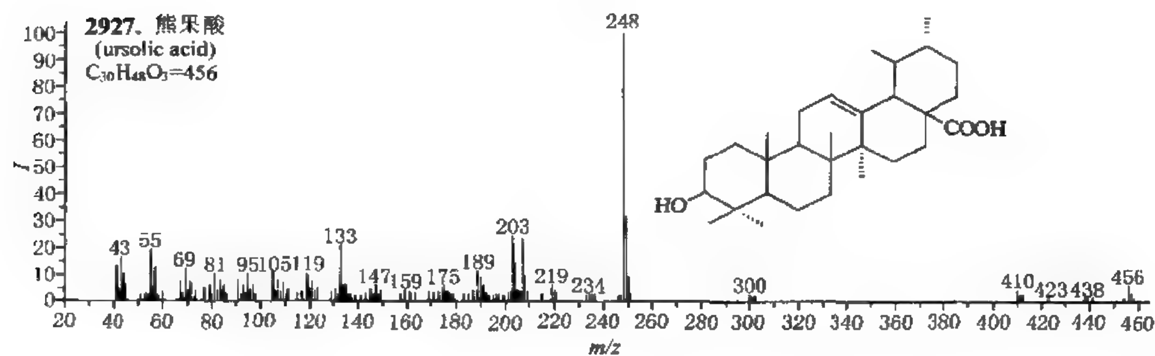


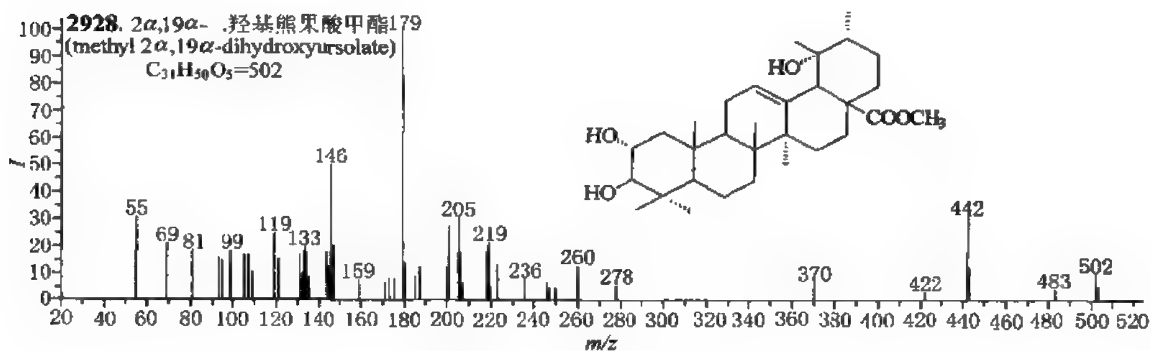



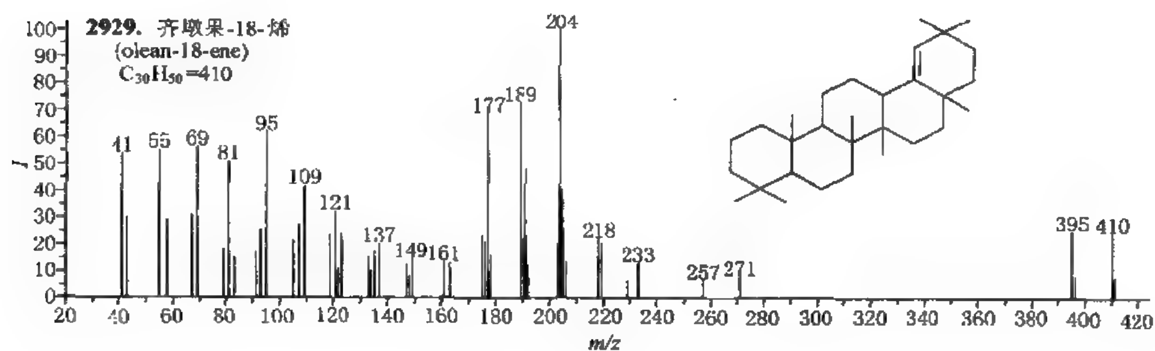




2926. 熊果-12-烯-28-醇
(urs-12-en-28-ol)
$C_{30}H_{50}O$=426
CH₂OH
m/z

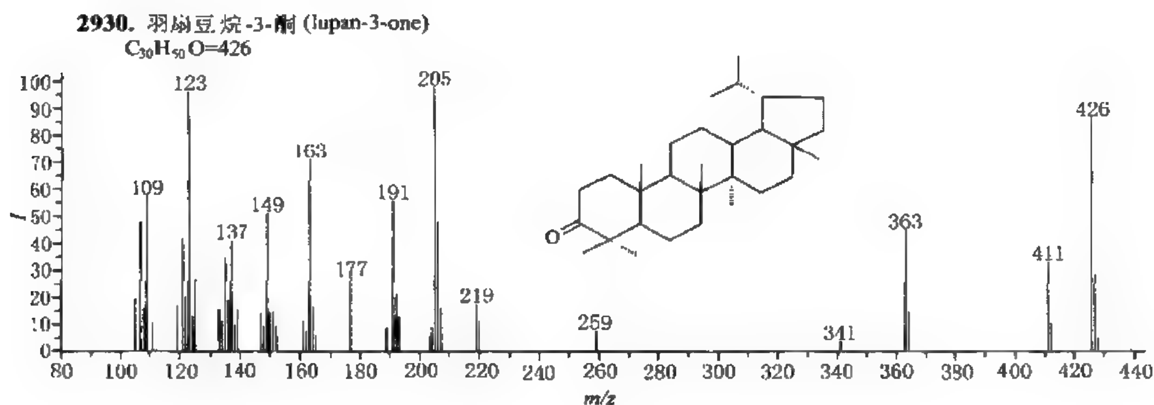

2927. 熊果酸
(ursolic acid)
$C_{30}H_{48}O_3$=456
COOH
HO
m/z

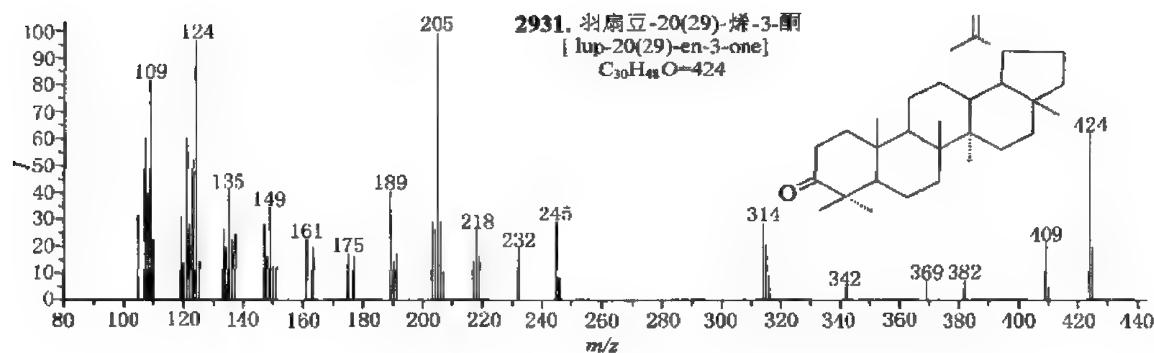

2928. 2α,19α-二羟基熊果酸甲酯
(methyl 2α,19α-dihydroxyursolate)
$C_{31}H_{50}O_5$=502
HO
COOCH₃
HO
HO
m/z

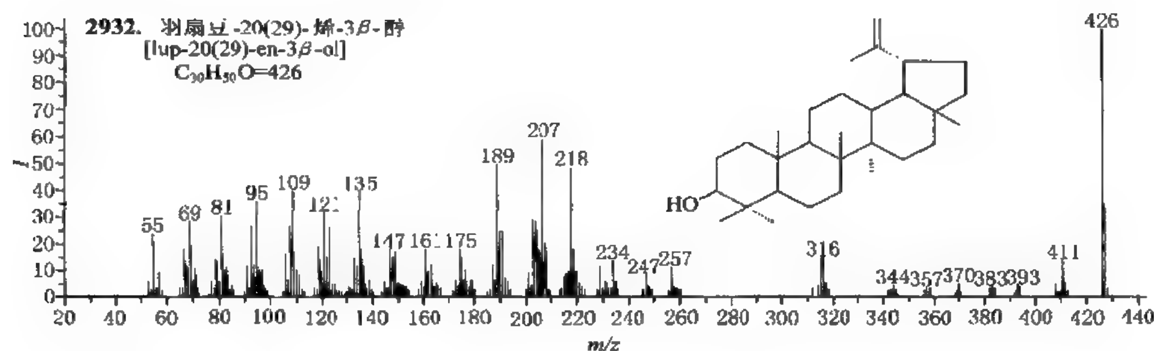

2929. 齐墩果-18-烯
(olean-18-ene)
$C_{30}H_{50}$=410
m/z

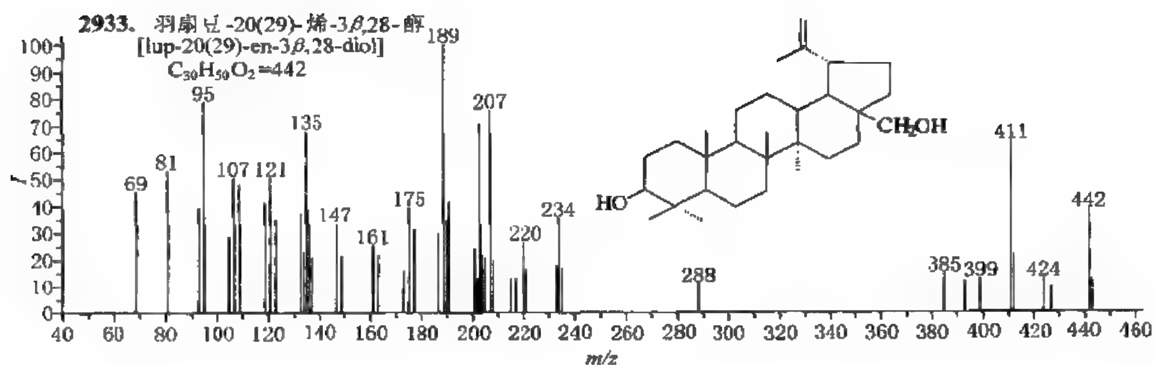
## 二、羽扇豆烷类

羽扇豆烷-3-酮（2930）的基峰 $m/z$ 205 也可能含有 D、E 环、但羽扇豆-20（29）-烯-3-酮（2931）的基峰也是 $m/z$ 205，以及羽扇豆烯-3-醇类（2932，2933）有离子 $m/z$ 207 和再失水离子 $m/z$ 189，这些离子似又包含 A、B 环，因而裂解机制尚不完全清楚。



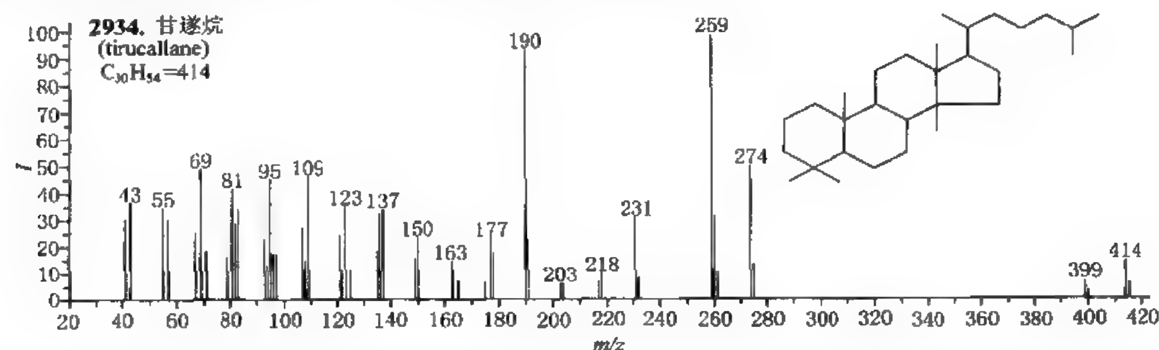



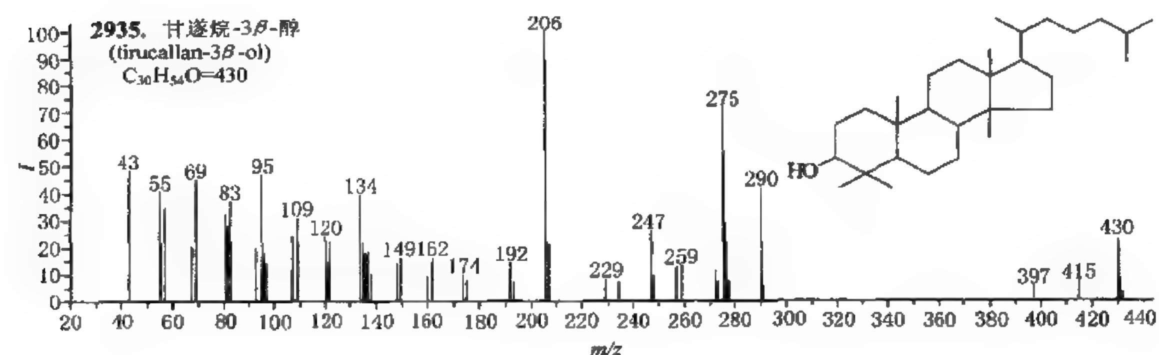






## 三、甘遂烷类

甘遂烷（2934）和甘遂烷-3β-醇（2935）的主要裂解都是 M—SC—$C_2H_3$ 和 M—SC—$C_3H_6$，继续的裂解似为再失去 $C_5H_{10}$。$C_5H_{10}$的来源尚不清楚。



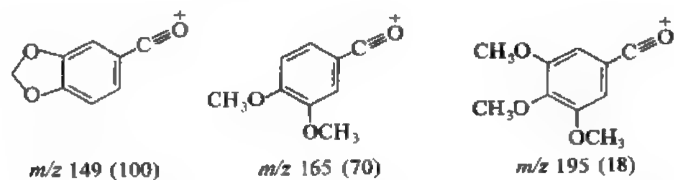



# 第二十二章　其他天然有机化合物

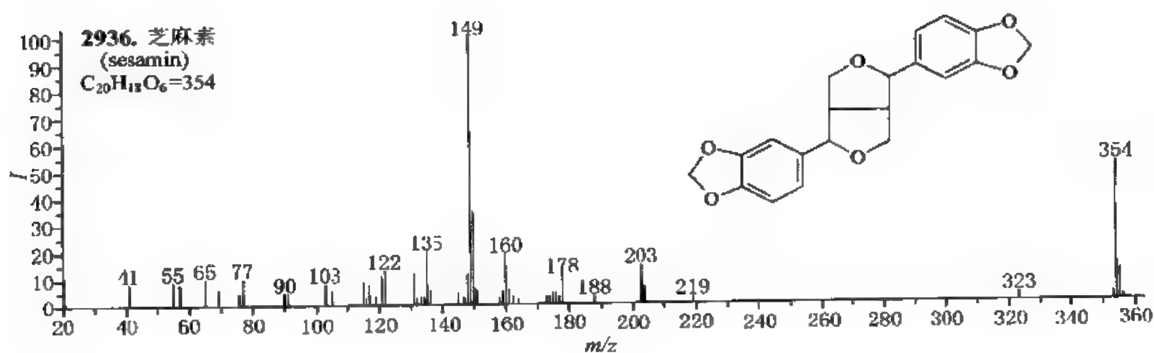
## 第一节　木脂素类

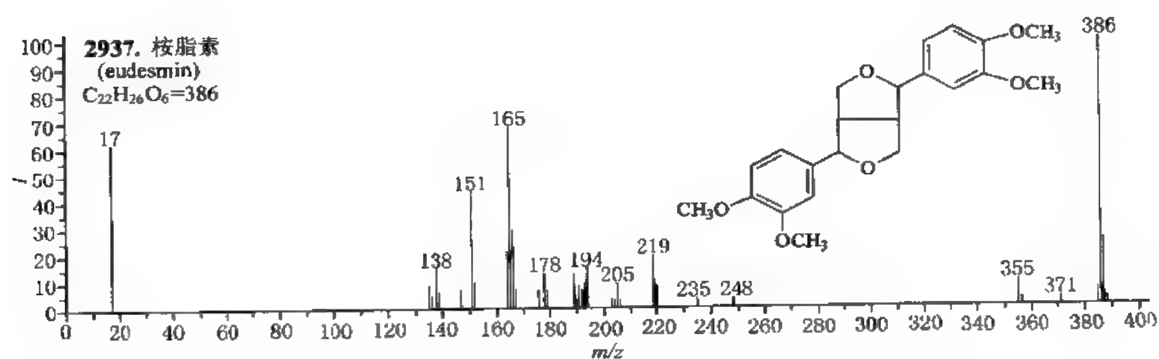
### 一、双并-α-苯基四氢呋喃类

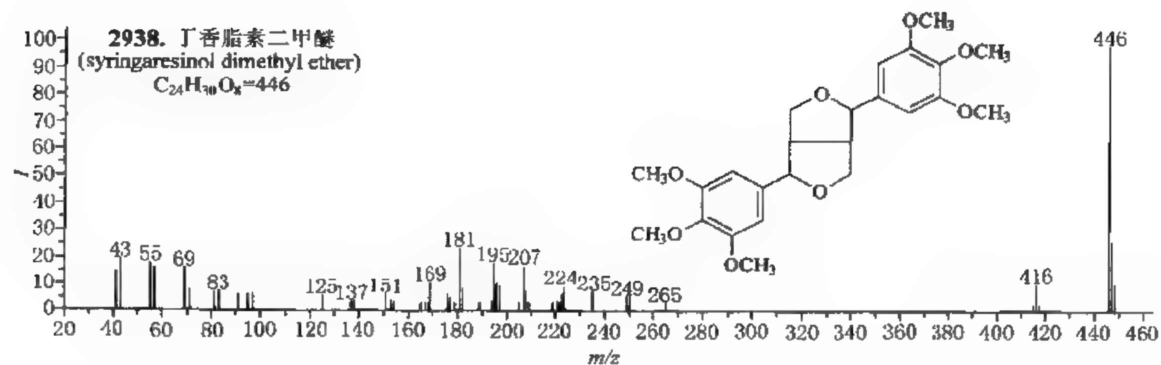
(1) 芝麻素 (2936) 的基峰是 $m/z$ 149，这是一个亚甲二氧基苯甲酰基离子。




(2) 桉脂素 (2937) 的这个离子移到了 $m/z$ 165，丁香脂素二甲醚 (2938) 的移到 $m/z$ 195。

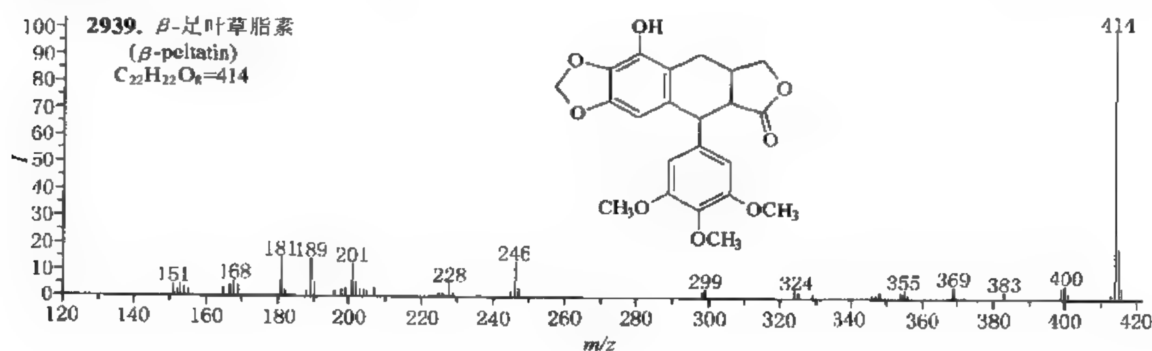


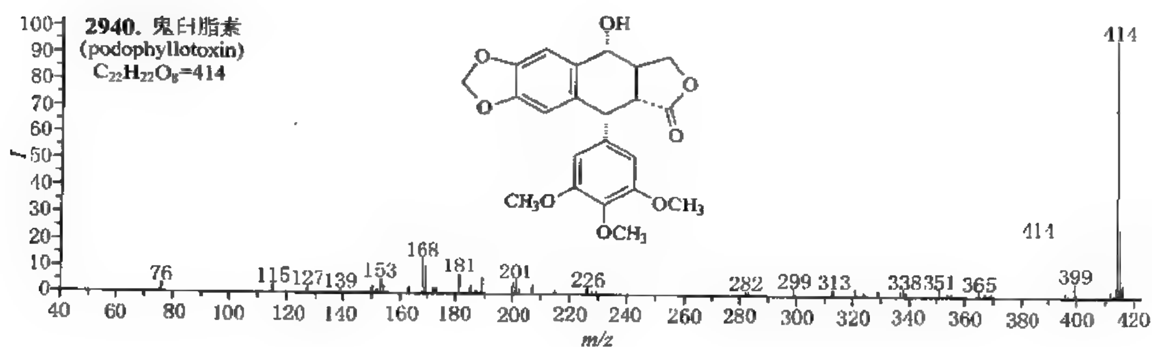






## 二、4-苯基四氢萘并丁内酯类

β-足叶草脂素（2939）和鬼臼脂素（2940）的分子离子很强，裂解较少，碎片离子的相对丰度都在15%以下。

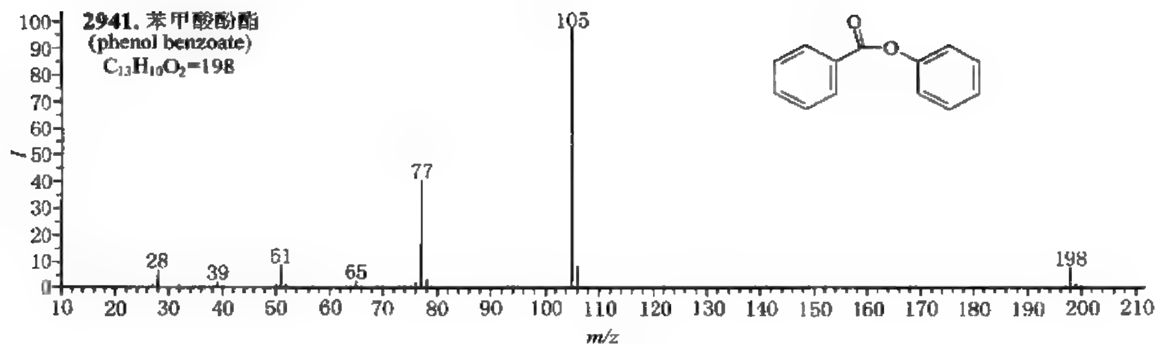


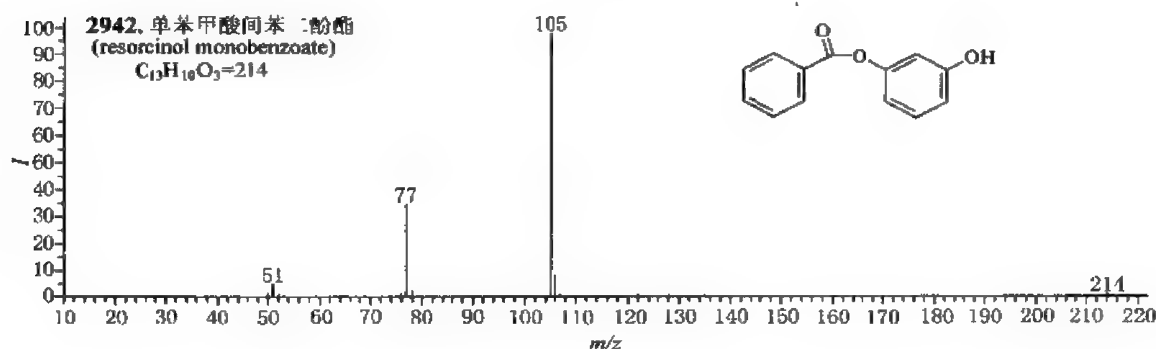




# 第二节　缩酚酸类

## 一、苯甲酸酚酯类

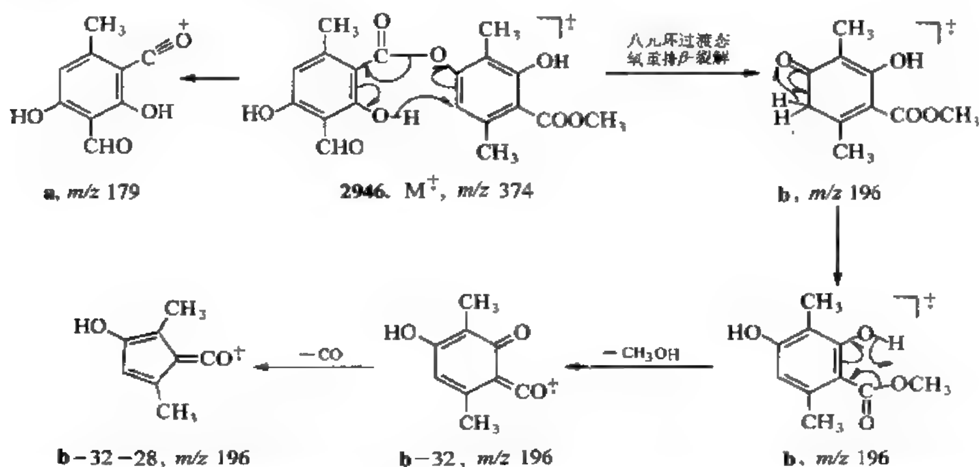
苯甲酸酚酯（2941）和单苯甲酸邻苯二酚酯（2942）的主要裂解都是只生成含A环的苯甲酰基离子a（$m/z$ 105），其他裂解是离子a继续失去一氧化碳和乙炔。



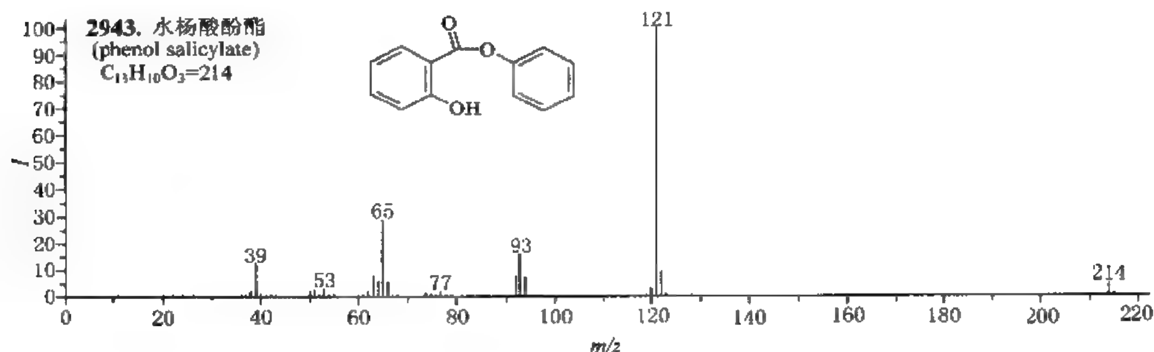

## 二、水杨酸或取代水杨酸酚酯类

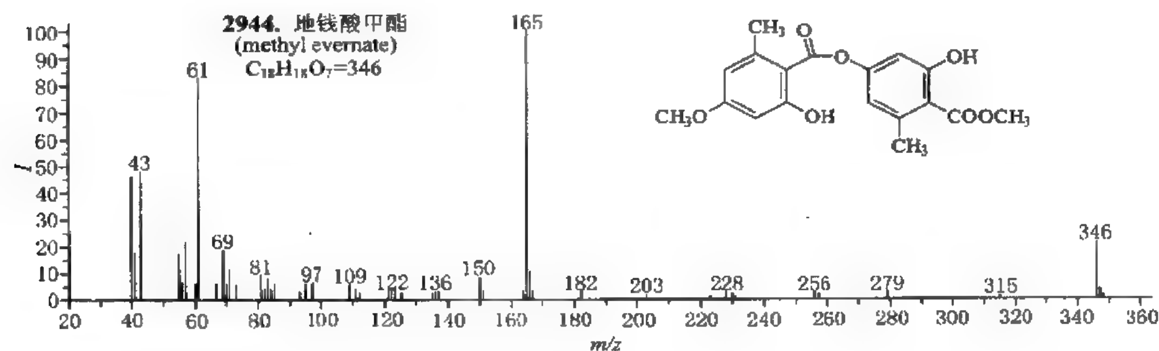
这类化合物（2943～2955）除有强弱不等的离子 **a** 外，又可通过八元环过渡态氢重排 $\beta$-裂解、由 A 环转移 1 个氢原子到 B 环上生成含有 B 环的离子 **b**。离子 **b** 的质量数为偶数，与离子 **a** 不同，两者易于识别。例：

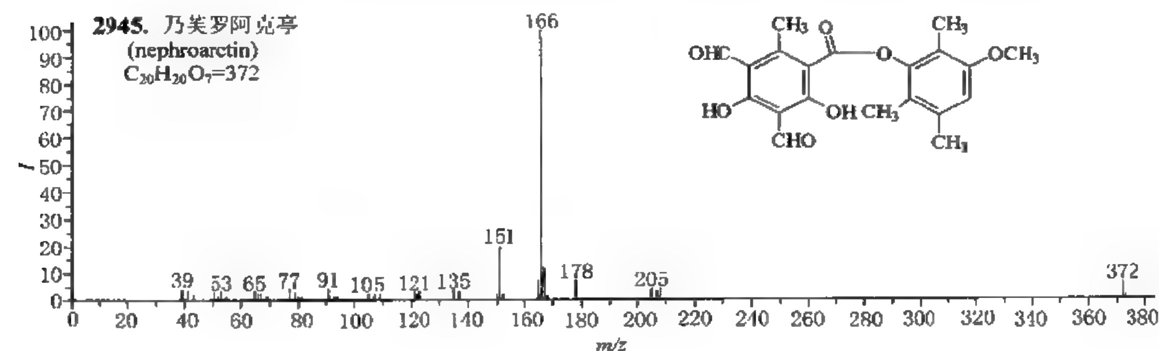


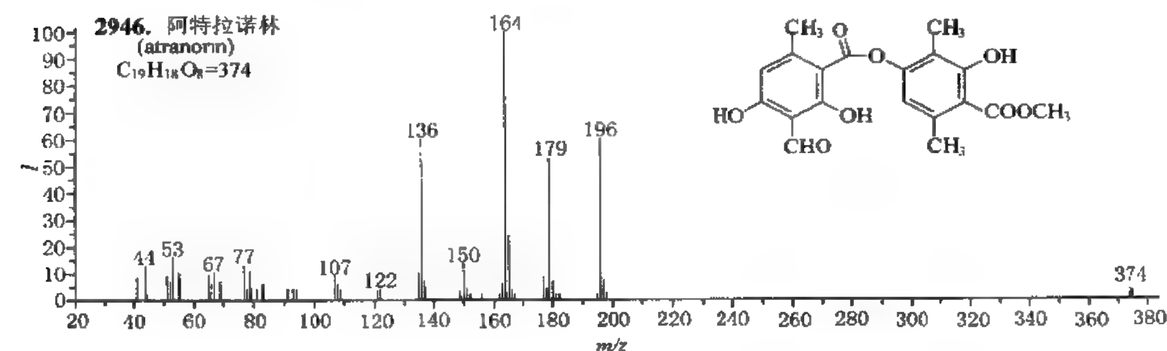

这种裂解在这类化合物中普遍存在，转移氢原子的来源除了 A 环羰基的邻位羟基外，羰基的邻位烷基也可提供氢原子；B 环全取代也能进行这种裂解，但氢由 B 环向 A 环转移则很少发生。根据以上裂解方式推测，树花地衣酸（2954）和 2-*O*-甲基地钱酸（2955）的结构可

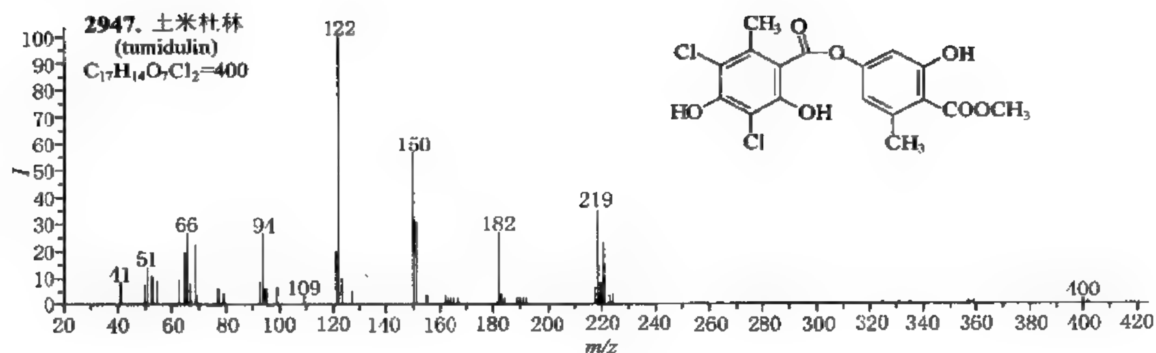
能不正确，在两者的质谱中，都出现奇数质量的离子 $m/z$ 165，这应当是离子 **a**。但按其结构计算，离子 **a** 应为 $m/z$ 179，这个离子根本不存在。又，离子 **b** 按其结构应为 $m/z$ 168，这个离子也不存在。出现的偶数质量离子 $m/z$ 182 应为离子 **b**，因此若自 A 环移 1 个甲基到 B 环上，质谱与结构就相符了。

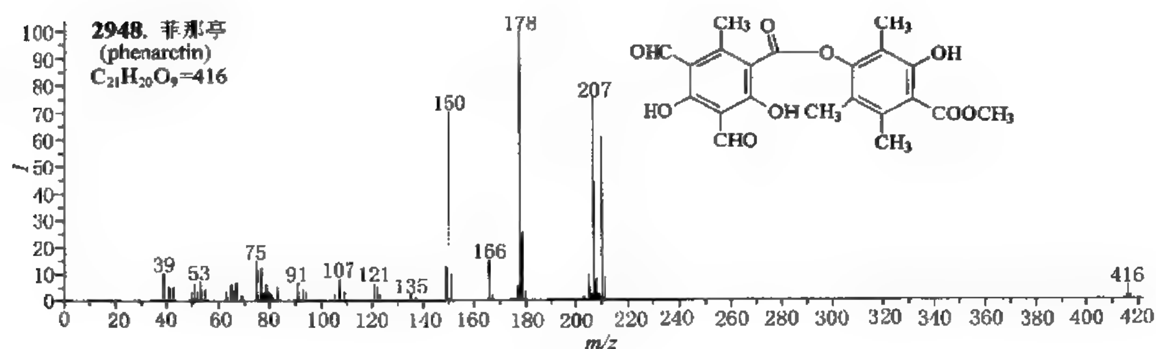


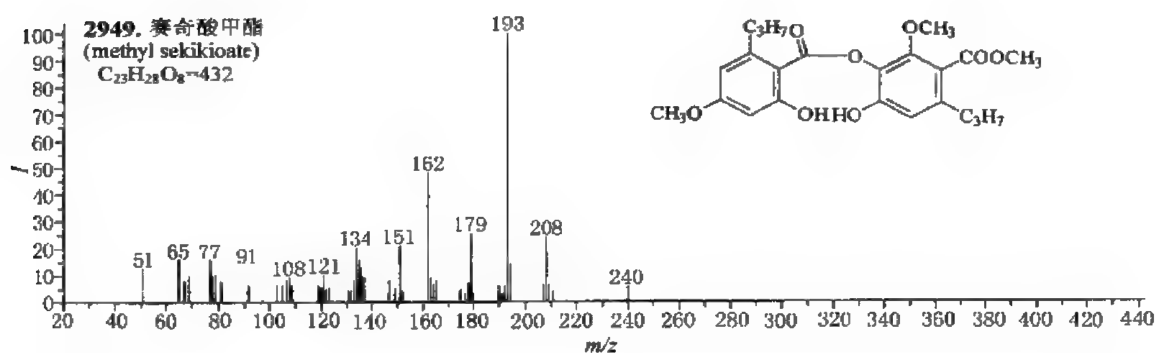



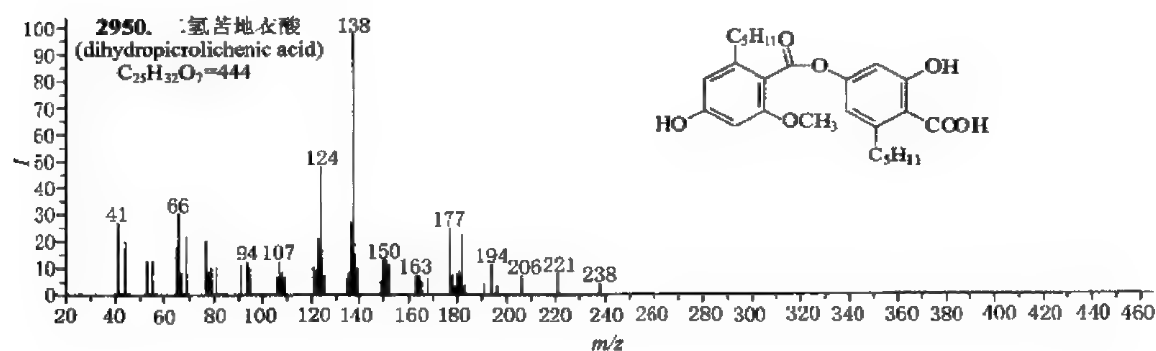



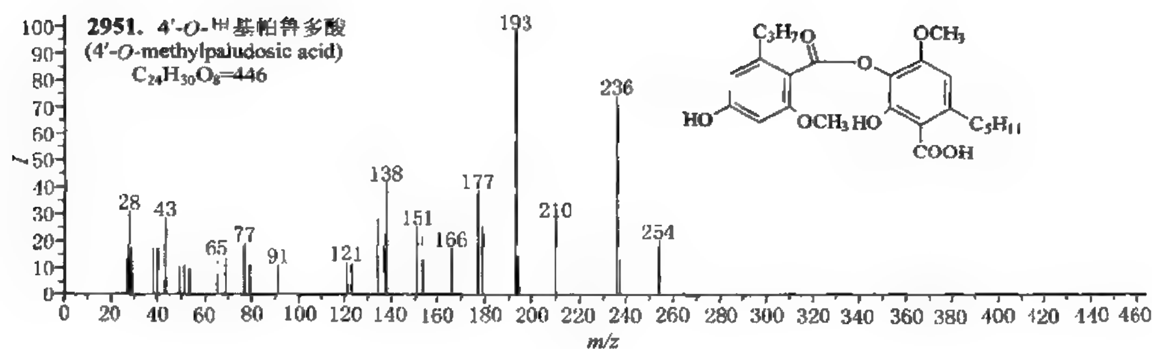



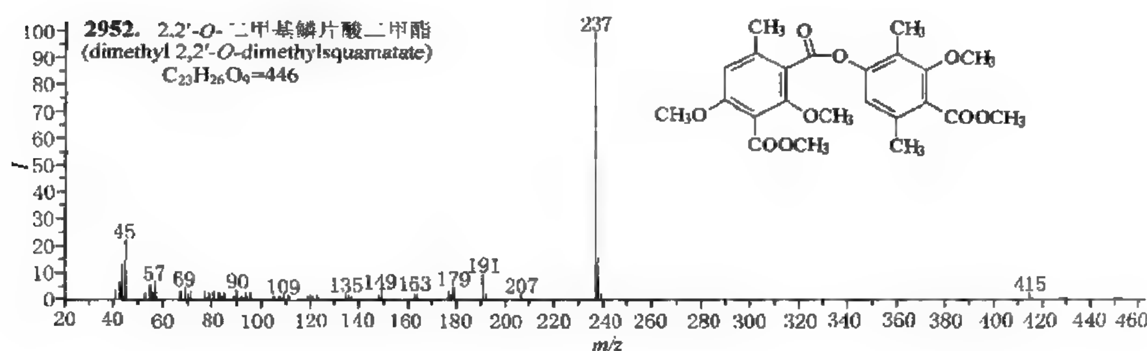

2947. 土米杜林
(tumidulin)
C17H14O7Cl2=400
122
150
219
182
66
94
51
41
109
400
m/z


2948. 菲那亭
(phenarctin)
C21H20O9=416
178
207
150
166
39
53
75
91
107
121
135
416
m/z


2949. 赛奇酸甲酯
(methyl sekikioate)
C23H28O8=432
193
162
134
151
179
208
51
65
77
91
108
121
240
m/z

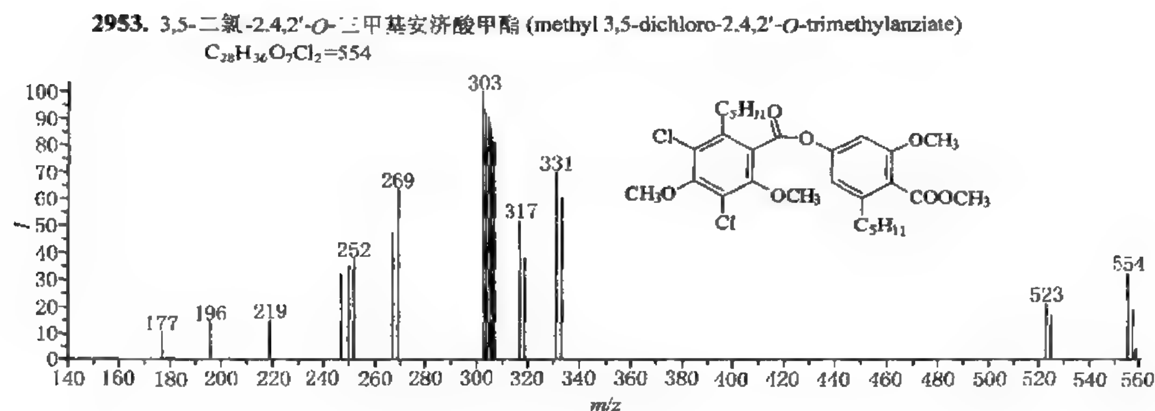

2950. 二氢苦地衣酸
(dihydropicrolichenic acid)
C25H32O7=444
138
124
41
66
94
107
150
163
177
194
206
221
238
m/z

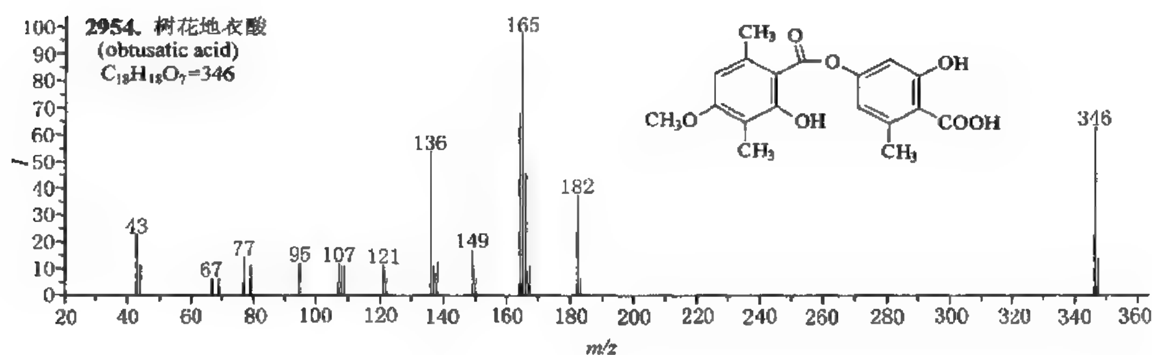


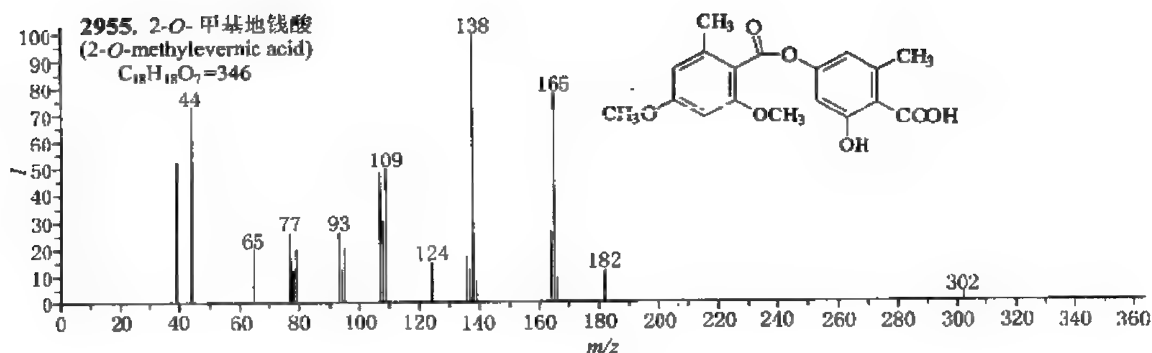




**2953.** 3,5-二氯-2,4,2′-O-三甲基安济酸甲酯 (methyl 3,5-dichloro-2,4,2′-O-trimethylanziate)

$C_{28}H_{36}O_7Cl_2$=554



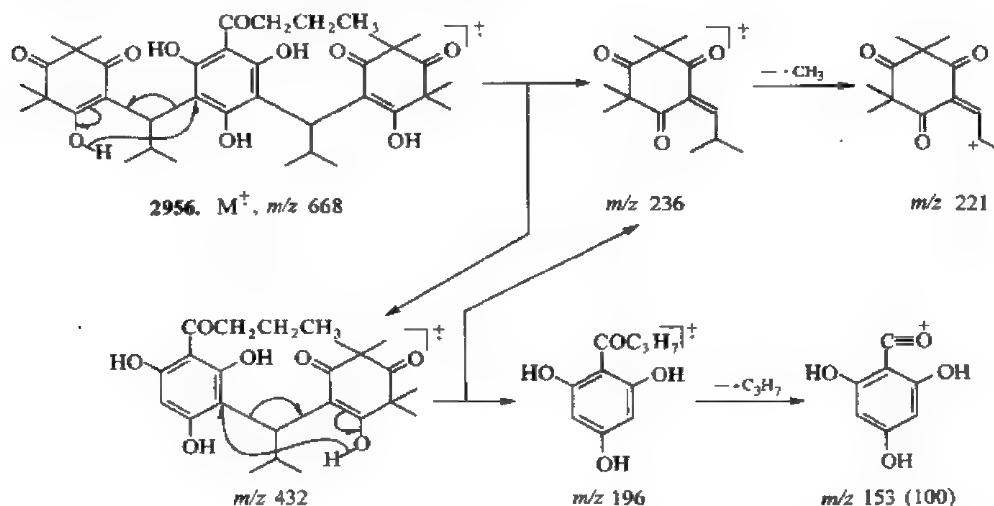



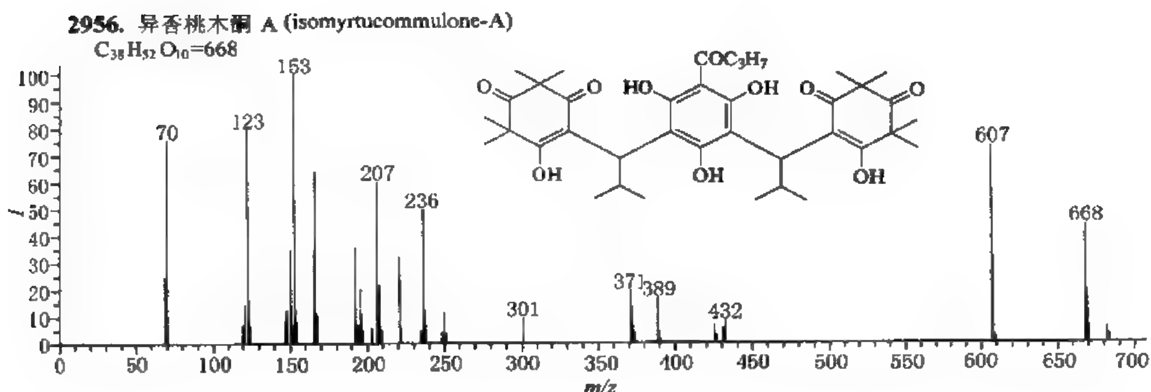



## 第三节 间苯三酚、核苷、糖类

### 一、间苯三酚类

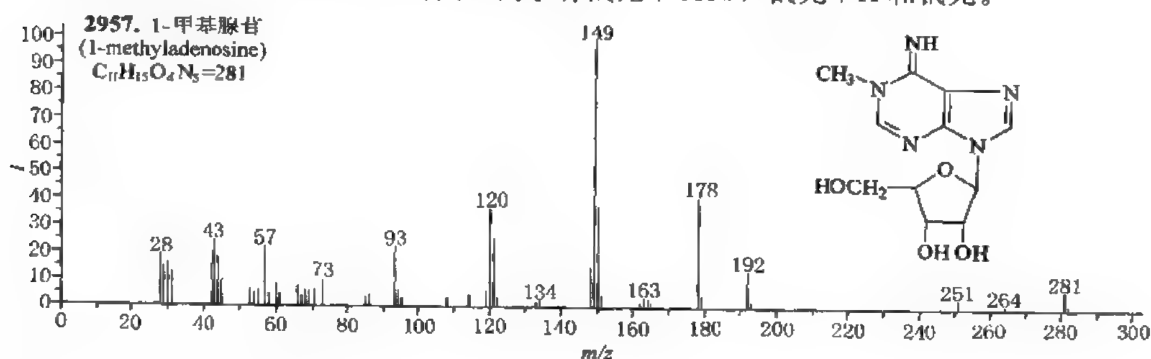
异香桃木酮（2956）的主要离子来源如下：

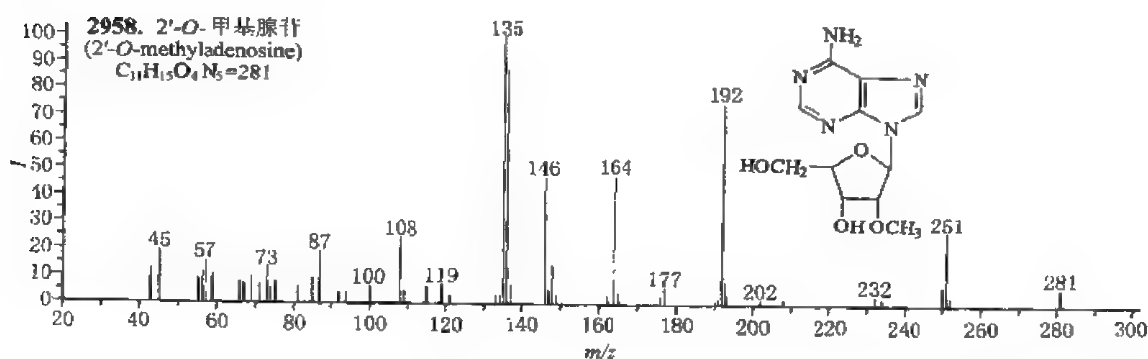


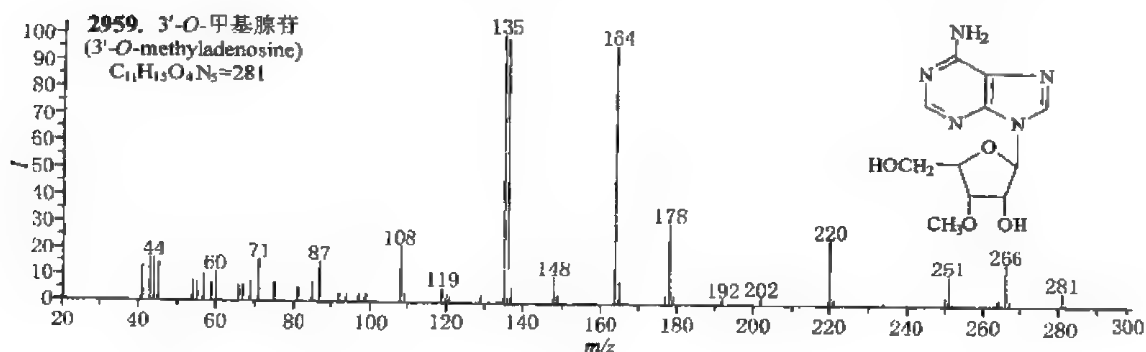



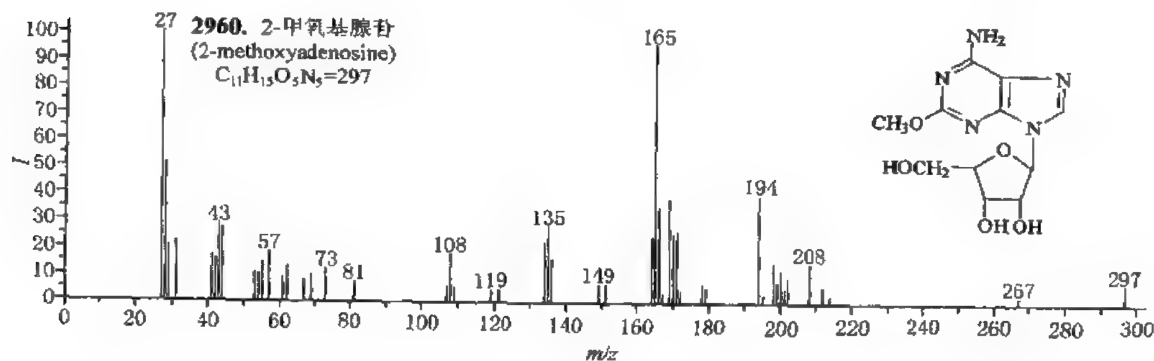
## 二、腺 苷 类

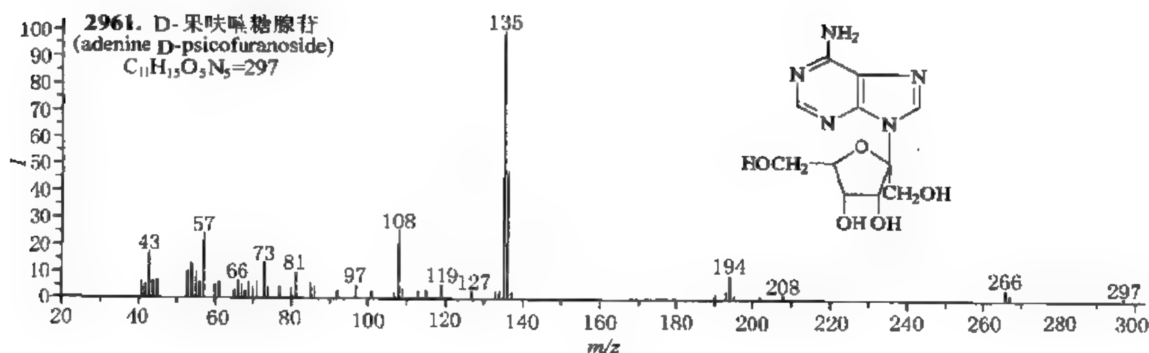
这类化合物（2957～2961）的典型离子有甙元+CHO，甙元+H 和甙元。



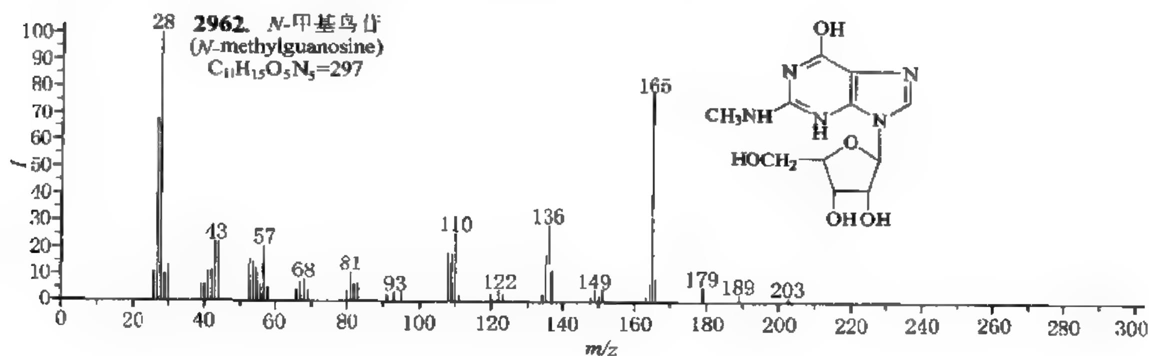



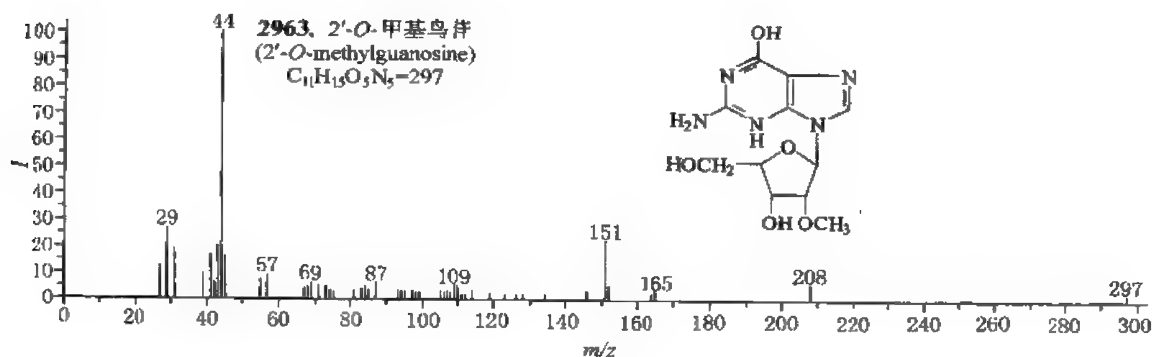






## 三、鸟 苷 类

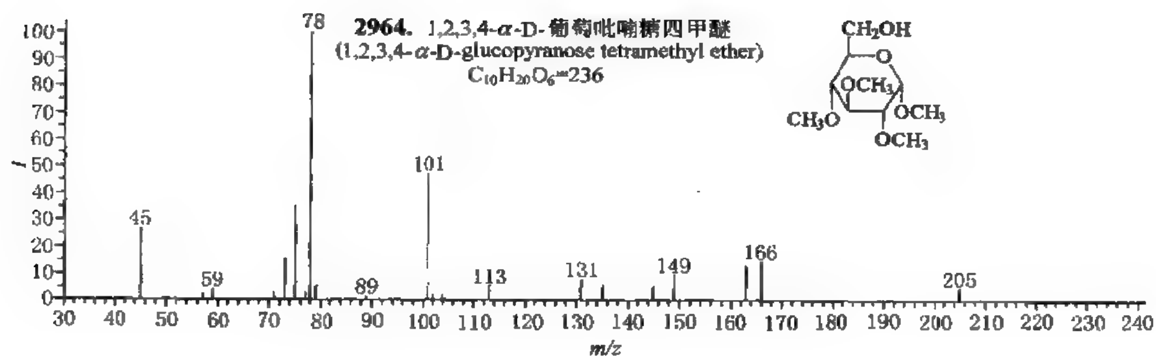
这类化合物（2962，2963）一般只出现甙元+H 离子。

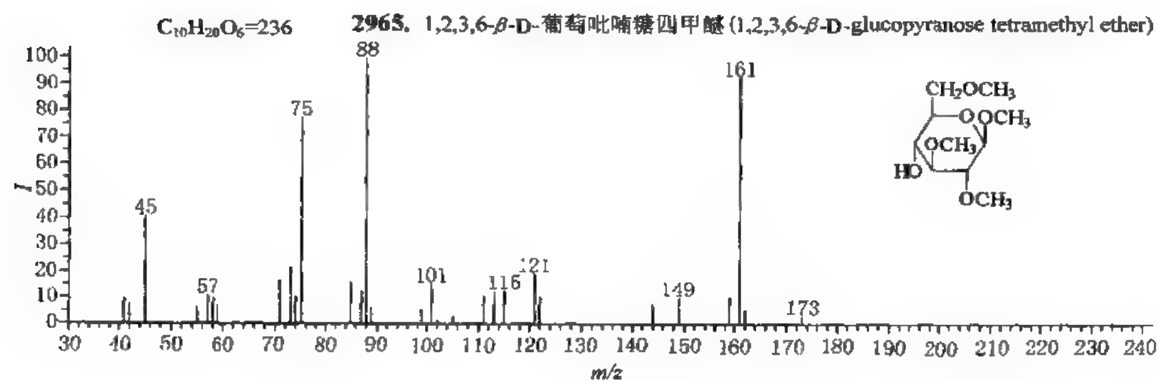


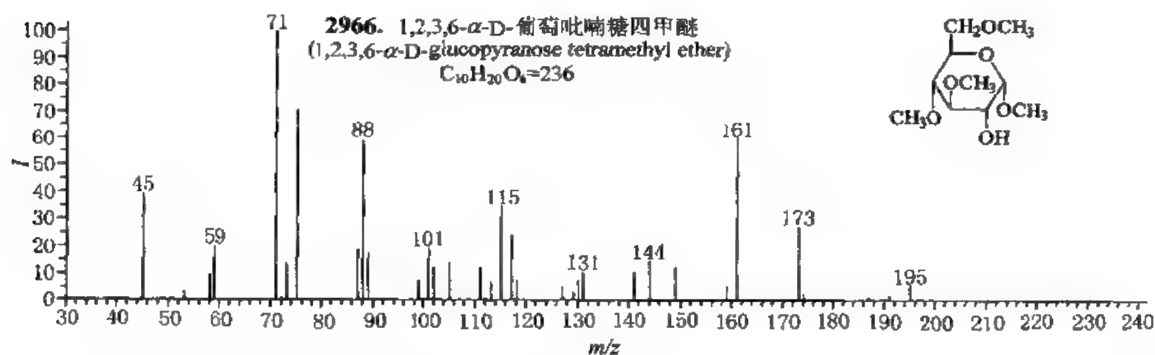



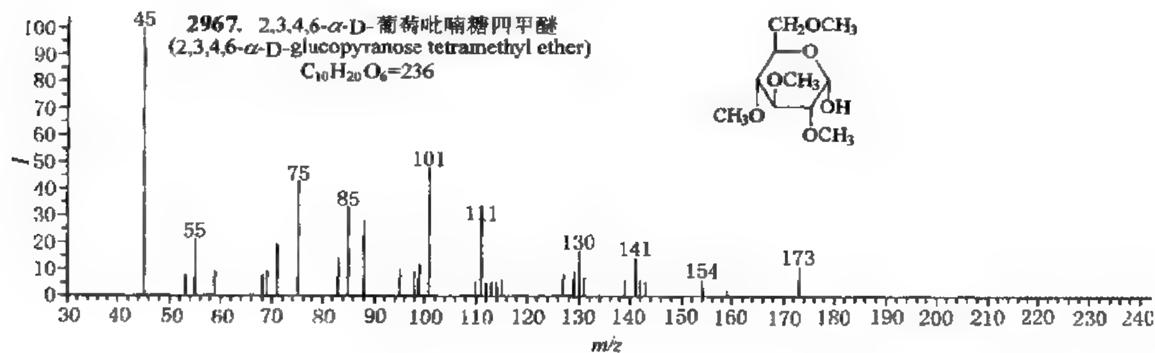

## 四、糖 类

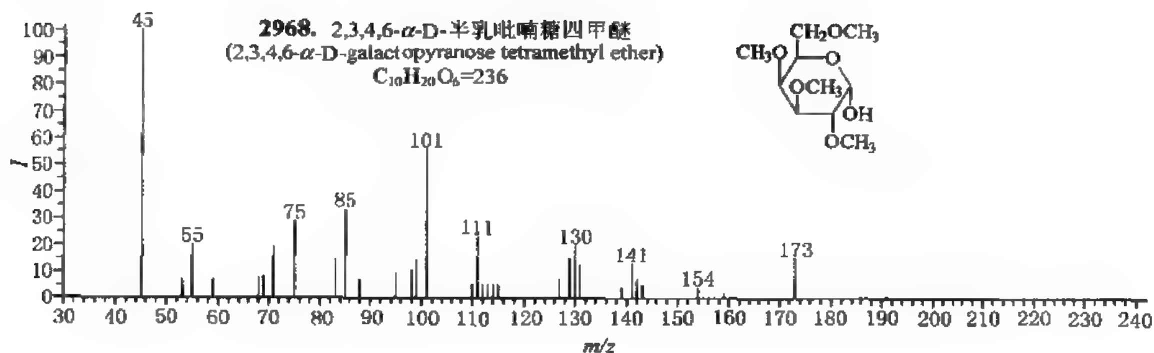
这里给的化合物都是甲醚衍生物（2964～2969），但是分子离子仍不出现，裂解的规律性也不强，所以，我们不解释各离子的形成过程。

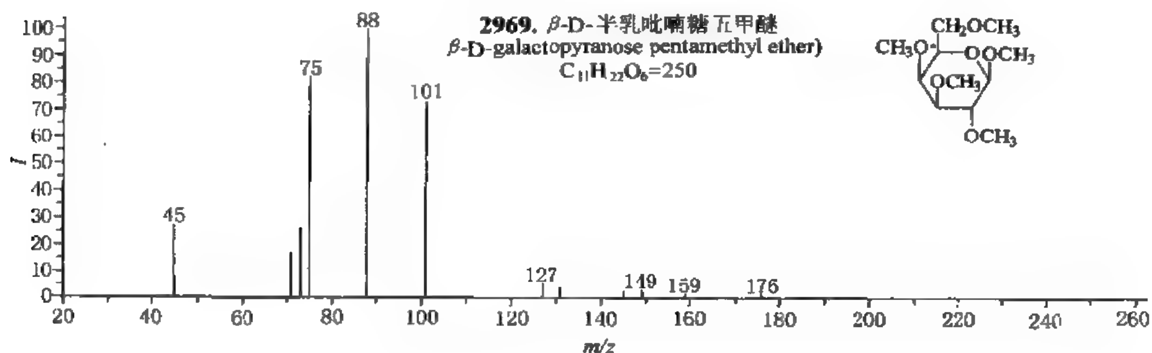

2964. 1,2,3,4-α-D-葡萄吡喃糖四甲醚
(1,2,3,4-α-D-glucopyranose tetramethyl ether)
C10H20O6=236
CH2OH
O
OCH3
CH3O
OCH3
OCH3
78
101
45
59
89
113
131
149
166
205
I
m/z


C10H20O6=236
2965. 1,2,3,6-β-D-葡萄吡喃糖四甲醚 (1,2,3,6-β-D-glucopyranose tetramethyl ether)
CH2OCH3
O OCH3
OCH3
HO
OCH3
88
161
75
45
57
101
116
121
149
173
I
m/z


2966. 1,2,3,6-α-D-葡萄吡喃糖四甲醚
(1,2,3,6-α-D-glucopyranose tetramethyl ether)
C10H20O6=236
CH2OCH3
O
OCH3
CH3O
OCH3
OH
71
88
161
45
59
101
115
173
131
144
195
I
m/z


2967. 2,3,4,6-α-D-葡萄吡喃糖四甲醚
(2,3,4,6-α-D-glucopyranose tetramethyl ether)
C10H20O6=236
CH2OCH3
O
OCH3
CH3O
OH
OCH3
45
75
85
101
55
111
130
141
154
173
I
m/z

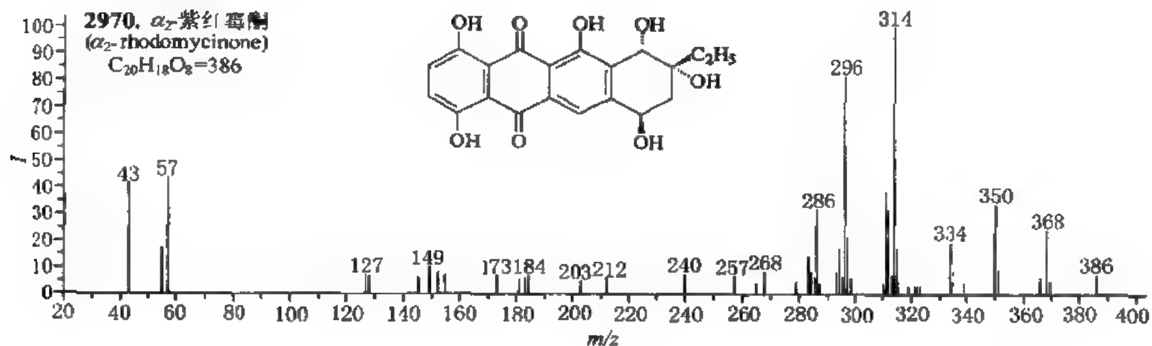


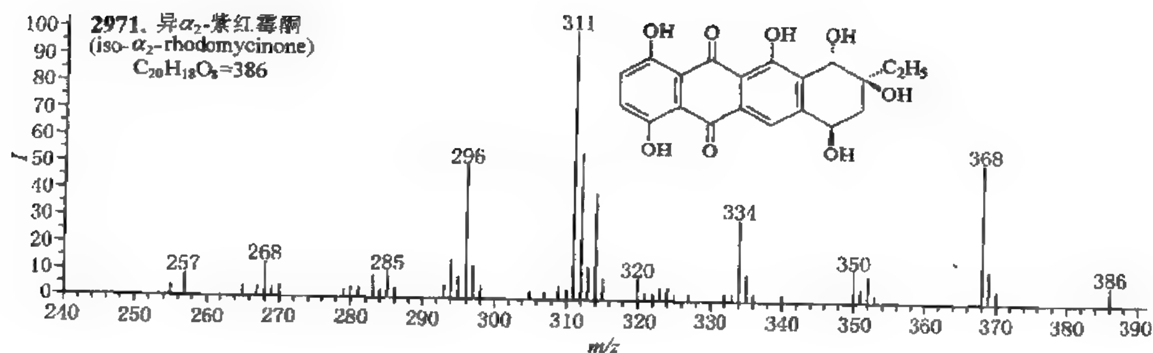



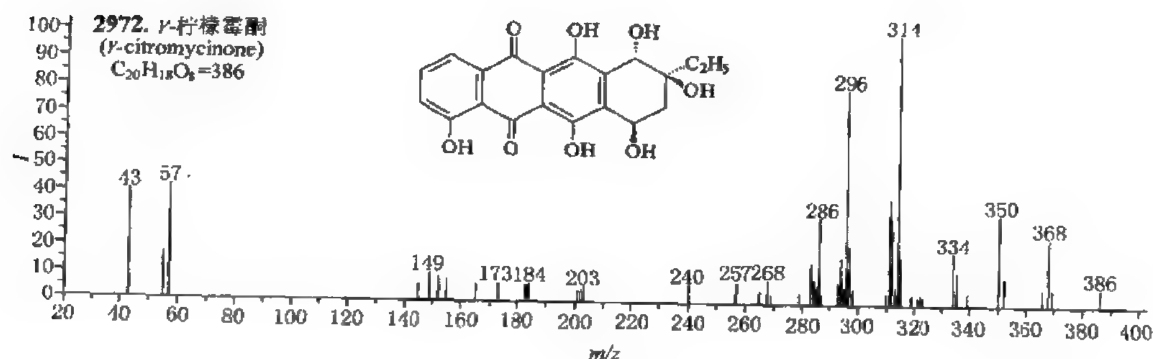

## 第四节 抗菌素类

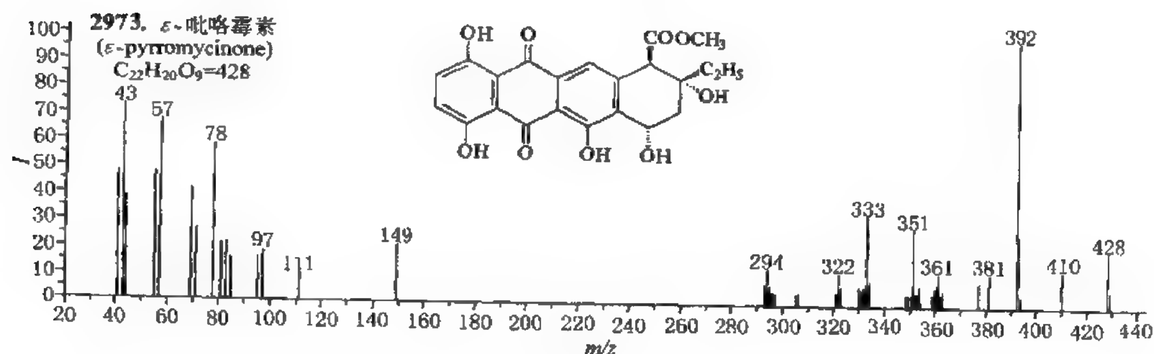
### 一、蒽醌类抗菌素

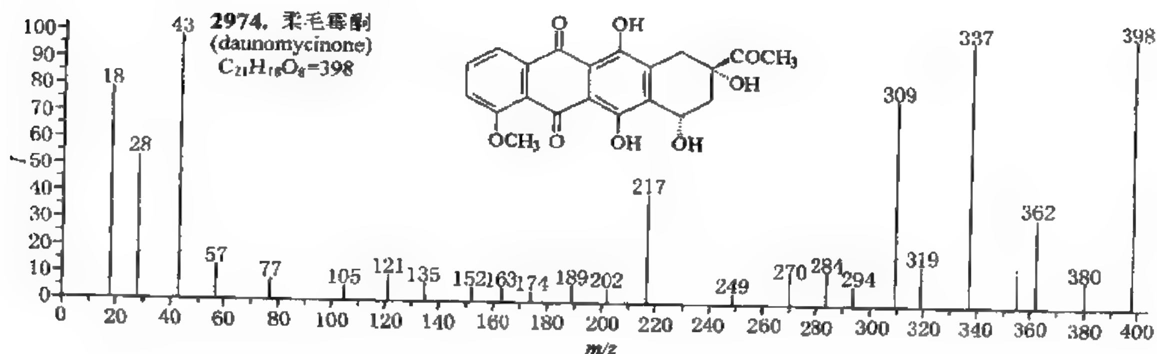
脂环具有乙基和羟基取代的化合物（2970～2972）都有强峰 M－72，这是由于 D 环 RDA 裂解失去 $C_4H_8O$ 所致，但 ε-吡咯霉素（2973）则缺乏这个离子，它的裂解主要是功能基的裂解，柔毛霉酮（2974）和亚德里亚霉酮（2975）也主要是功能基的裂解，没有 RDA 裂解发生。

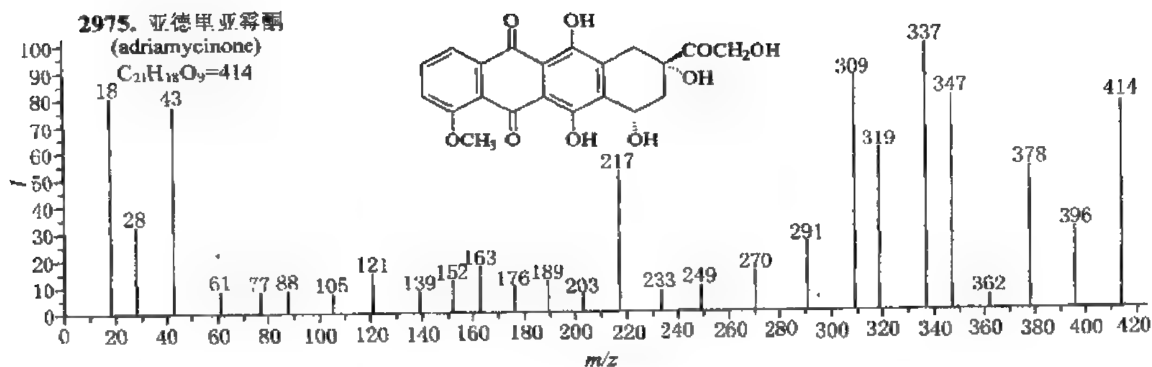



2971. 异$\alpha_2$-紫红霉酮
(iso-$\alpha_2$-rhodomycinone)
$C_{20}H_{18}O_8$=386
m/z
I


2972. γ-柠檬霉酮
(γ-citromycinone)
$C_{20}H_{18}O_8$=386
m/z
I

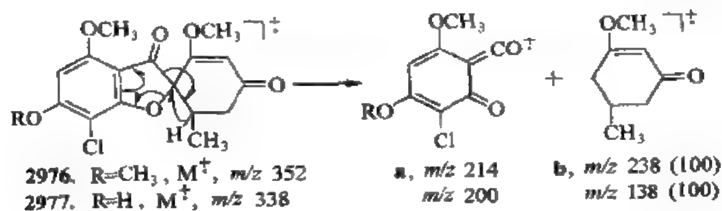

2973. ε-吡咯霉素
(ε-pyrromycinone)
$C_{22}H_{20}O_9$=428
m/z
I

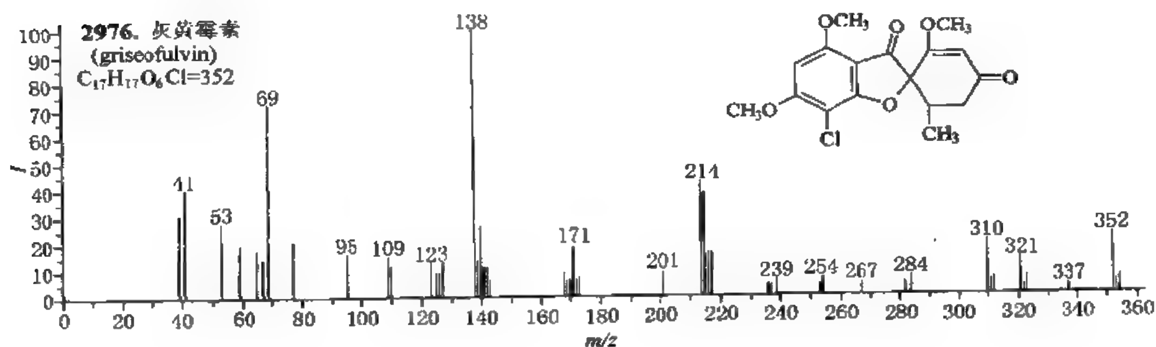

2974. 柔毛霉酮
(daunomycinone)
$C_{21}H_{18}O_8$=398
m/z
I

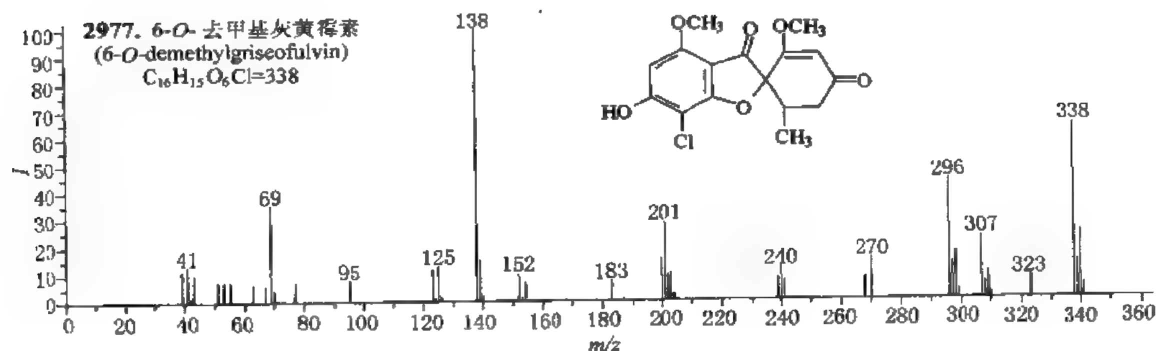



## 二、灰黄霉素类

灰黄霉素类（2976，2977）的主要裂解是五元环的裂解生成一对互补离子 **a** 和 **b**。



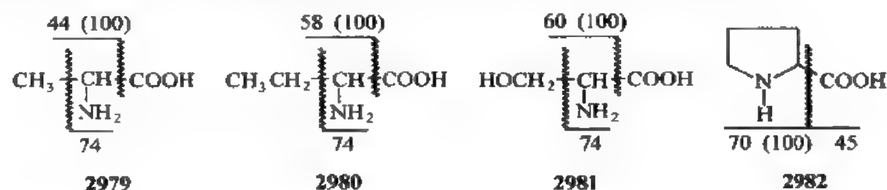



# 第五节　氨基酸及其酯类

## 一、氨基酸类

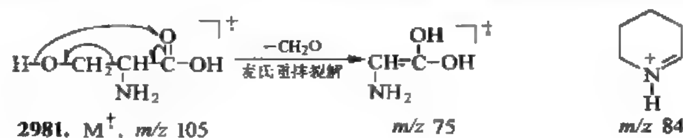
(1) 甘氨酸(2978)的主要裂解是双α-裂解生成互补离子 m/z 45 和 m/z 30，前者很弱，后者很强。

(2) 自L-丙氨酸(2979)开始，以上的氨基酸一般都进行C—NHR系统两侧的α-裂解，生成的烷氨碎片为离子a，生成的氨羧碎片为离子b，离子a很强，例如：



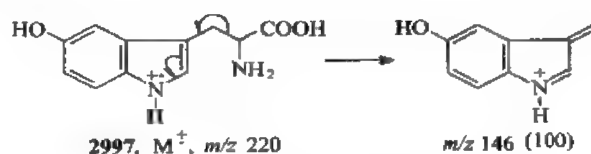

(3) L-脯氨酸(2982)只有一种裂解，即生成弱的羧基离子和生成很强的四氢吡咯离子一对互补离子。

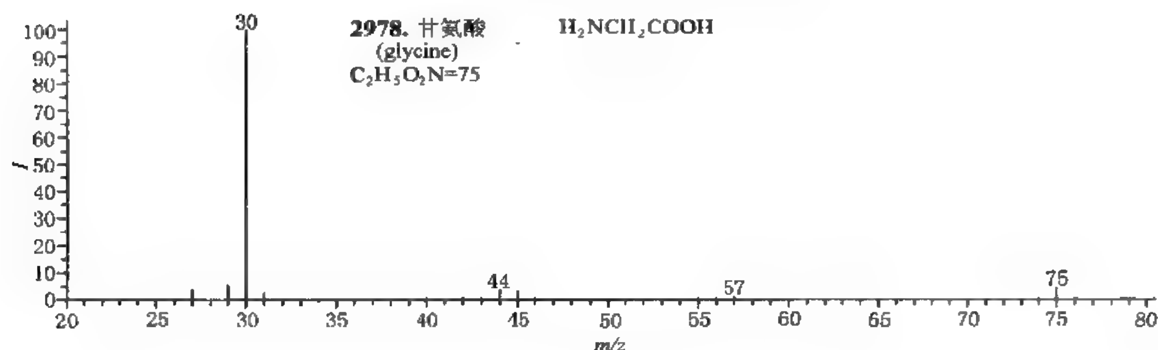
(4) 自丝氨酸(2981)开始，以上的氨基酸一般能够进行羧羰基的麦氏重排裂解，例如：

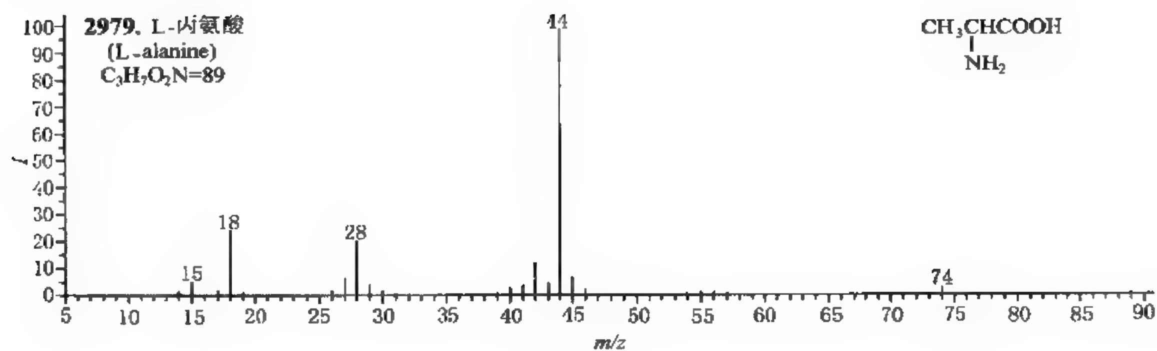


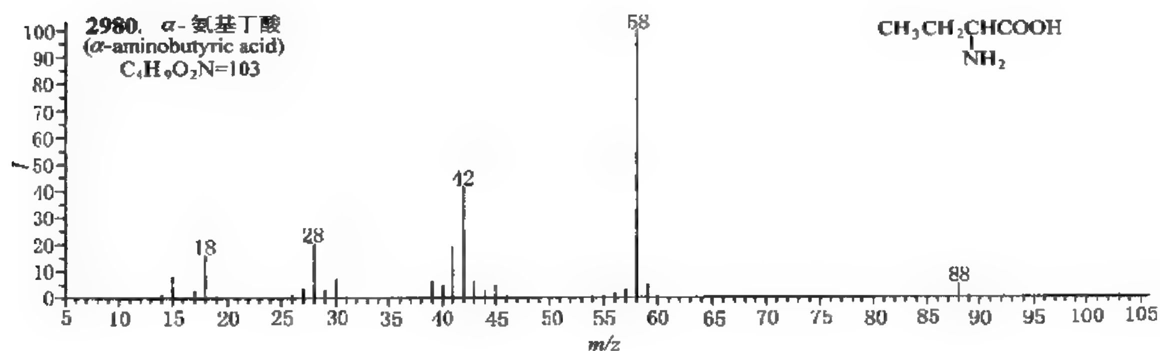

缬氨酸(2983)、苏氨酸(2984)和L-半胱氨酸(2986)等的麦氏重排裂解离子也是m/z 75，N-甲基-L-丝氨酸(2985)的这个离子移到了 m/z 89。L-赖氨酸(2993)生成了一个特殊离子 m/z 84。

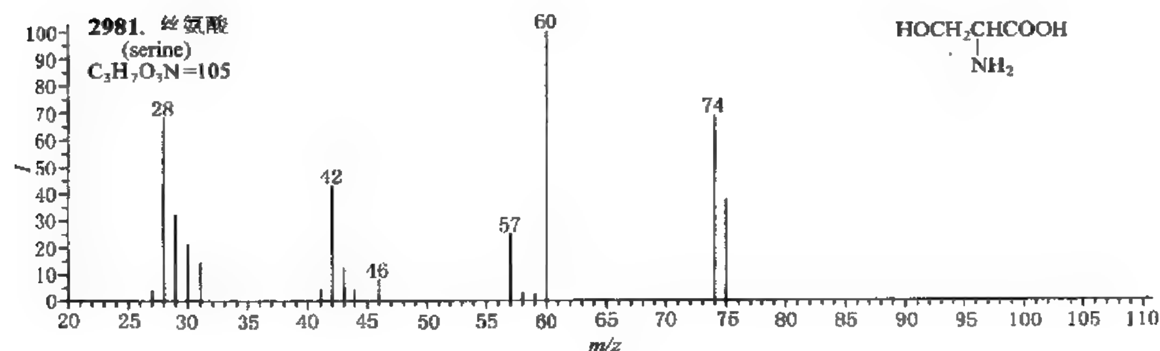
(5) 含有苯环和吲哚环的化合物(2995～2998)，苄基裂解或吲哚环的β-裂解为主，含苯环和吲哚环的离子最强，例如：

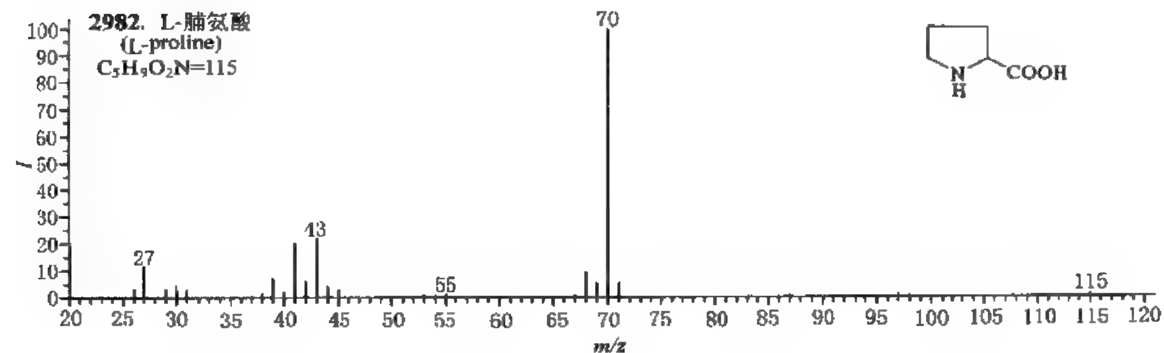


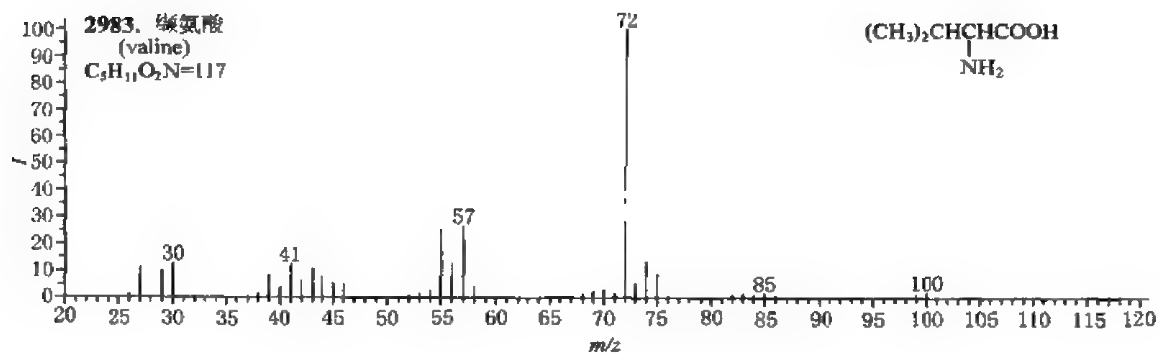



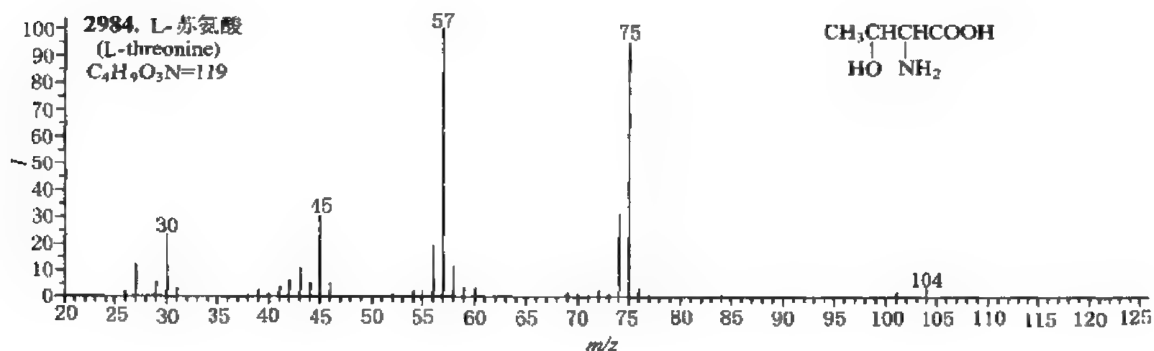

2979. L-丙氨酸
(L-alanine)
$C_3H_7O_2N$=89
$CH_3CHCOOH$
$NH_2$
I
m/z
15
18
28
44
74

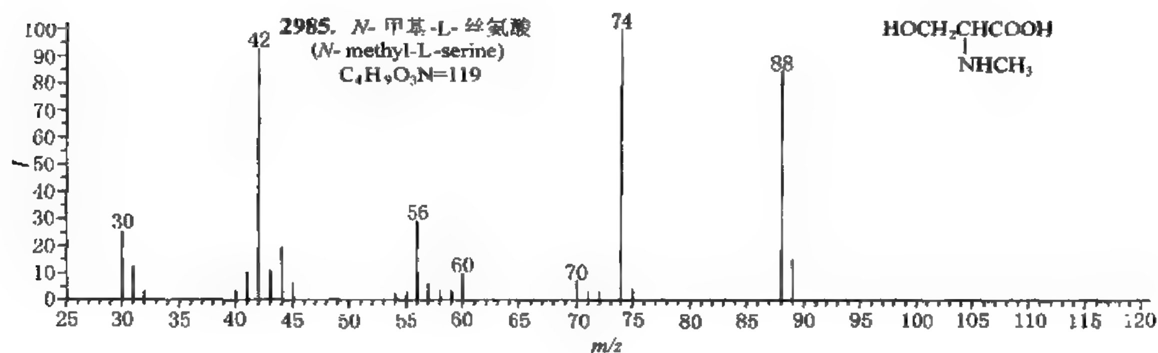

2980. α-氨基丁酸
(α-aminobutyric acid)
$C_4H_9O_2N$=103
$CH_3CH_2CHCOOH$
$NH_2$
I
m/z
18
28
42
58
88

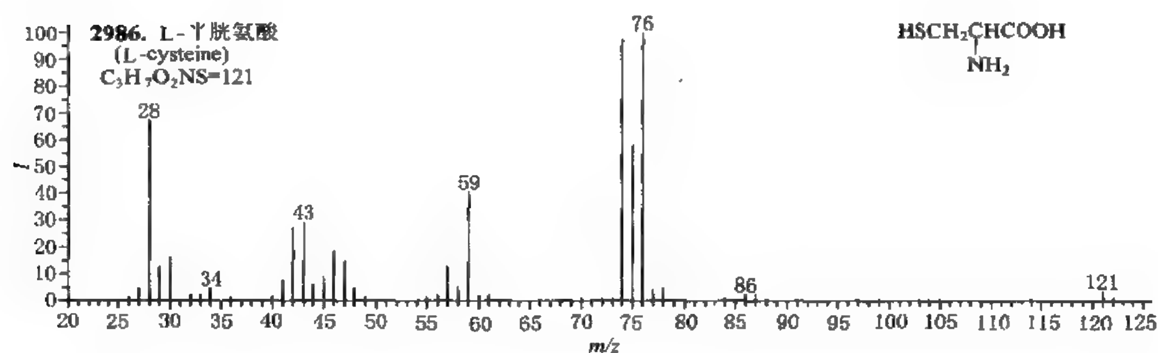

2981. 丝氨酸
(serine)
$C_3H_7O_3N$=105
$HOCH_2CHCOOH$
$NH_2$
I
m/z
28
42
46
57
60
74

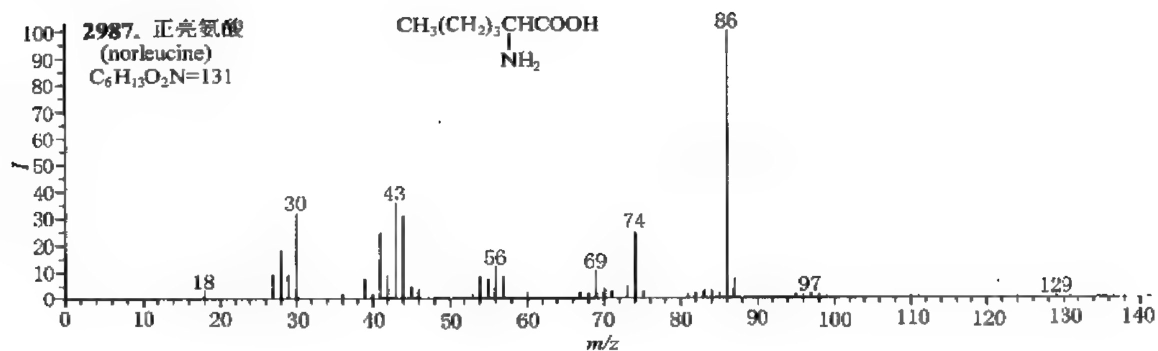

2982. L-脯氨酸
(L-proline)
$C_5H_9O_2N$=115
N
H
COOH
I
m/z
27
43
55
70
115

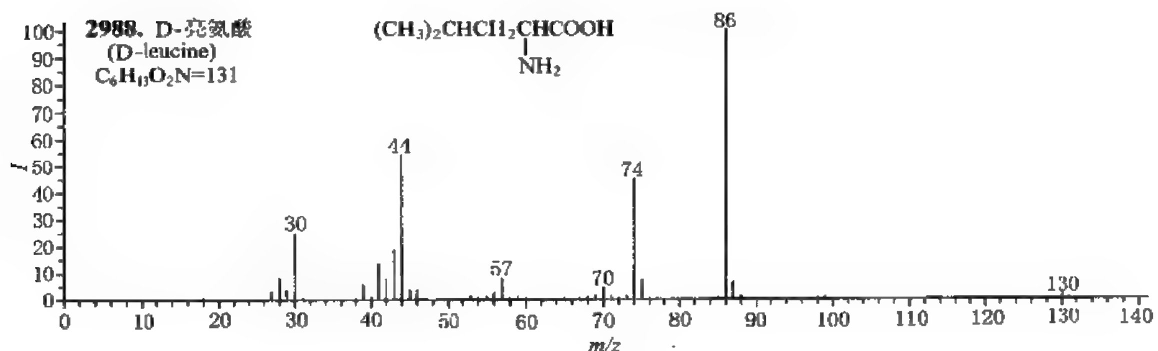

2983. 缬氨酸
(valine)
C5H11O2N=117
(CH3)2CHCHCOOH
NH2
72
57
41
30
85
100
I
m/z

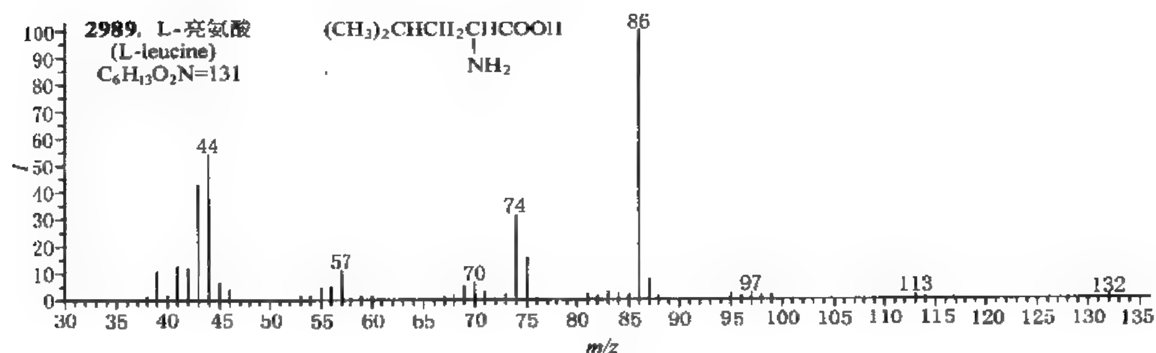

2984. L-苏氨酸
(L-threonine)
C4H9O3N=119
CH3CHCHCOOH
HO NH2
57
75
45
30
104
I
m/z

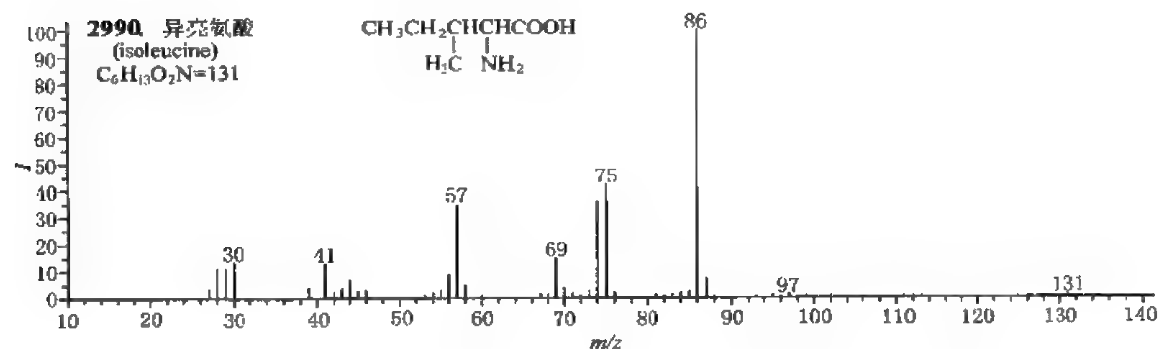

2985. N-甲基-L-丝氨酸
(N-methyl-L-serine)
C4H9O3N=119
HOCH2CHCOOH
NHCH3
74
42
88
30
56
60
70
I
m/z

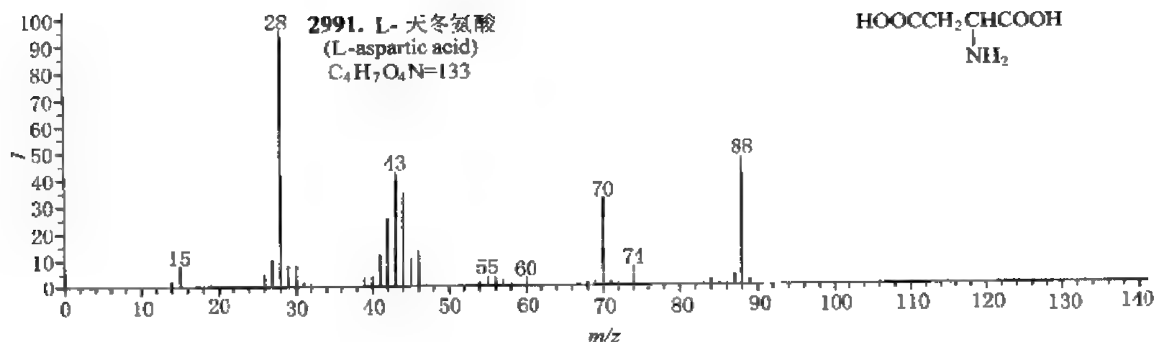

2986. L-半胱氨酸
(L-cysteine)
C3H7O2NS=121
HSCH2CHCOOH
NH2
76
28
59
43
34
86
121
I
m/z

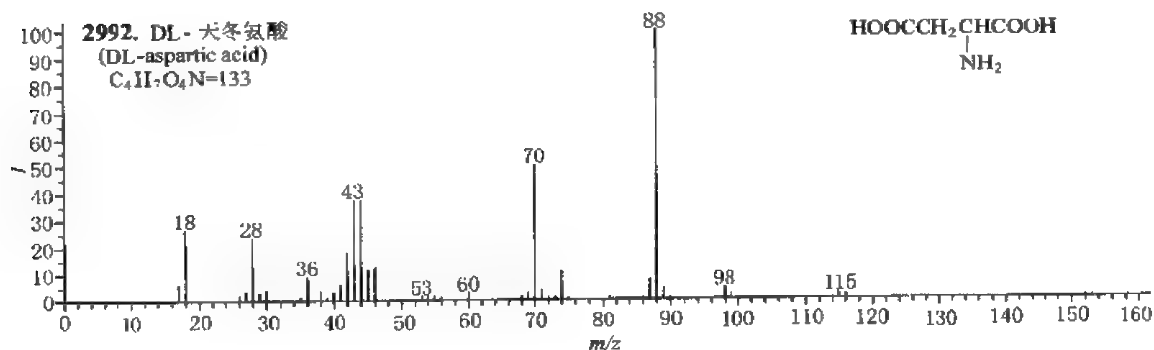

2987. 正亮氨酸
(norleucine)
$C_6H_{13}O_2N=131$
$CH_3(CH_2)_3CHCOOH$
$NH_2$
86
30
43
18
56
69
74
97
129
I
m/z

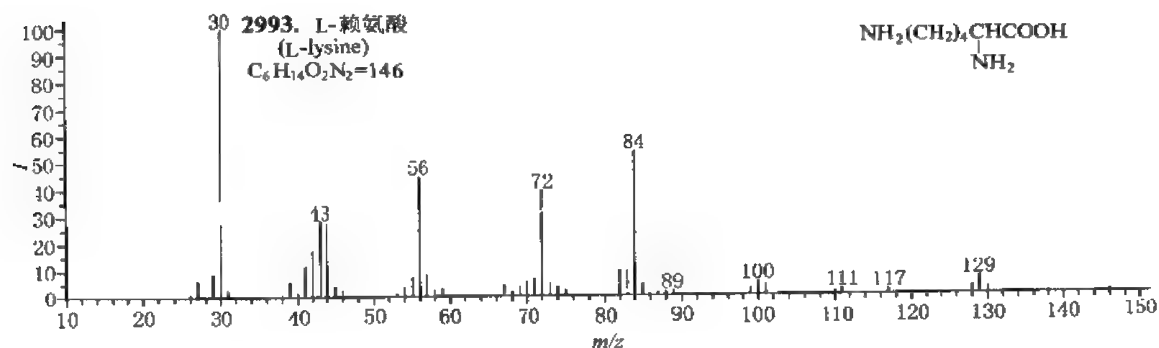

2988. D-亮氨酸
(D-leucine)
$C_6H_{13}O_2N=131$
$(CH_3)_2CHCH_2CHCOOH$
$NH_2$
86
44
74
30
57
70
130
I
m/z

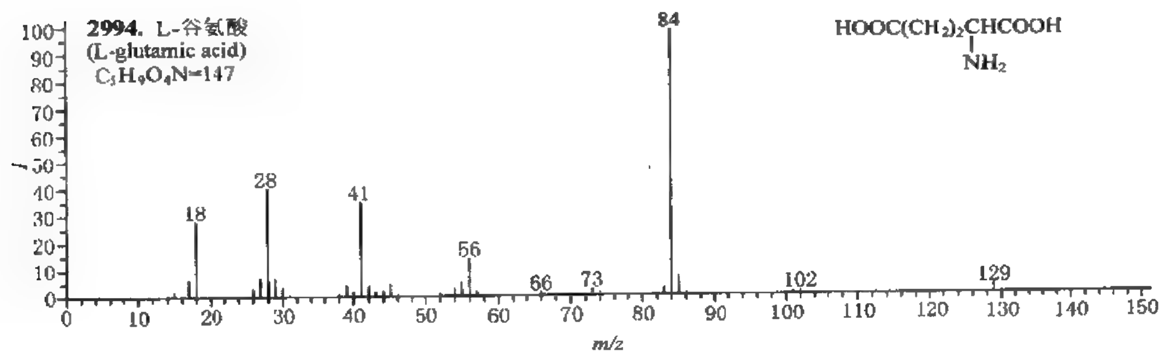

2989. L-亮氨酸
(L-leucine)
$C_6H_{13}O_2N=131$
$(CH_3)_2CHCH_2CHCOOH$
$NH_2$
86
44
74
57
70
97
113
132
I
m/z

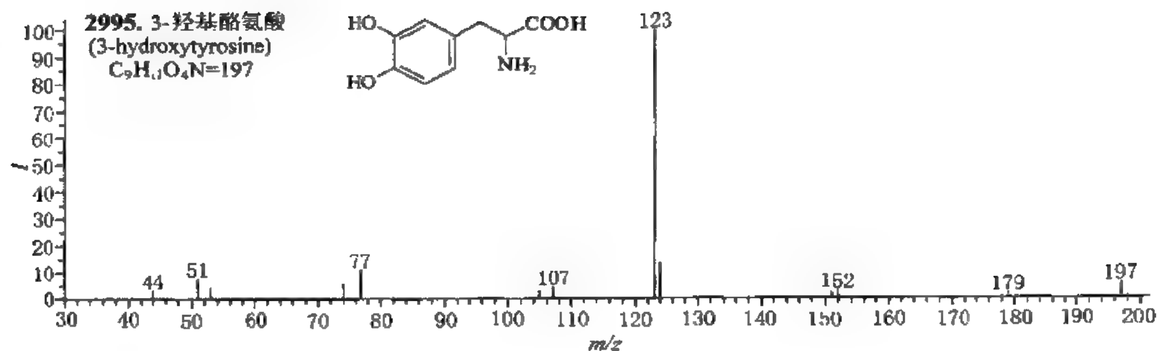

2990. 异亮氨酸
(isoleucine)
$C_6H_{13}O_2N=131$
$CH_3CH_2CHCHCOOH$
$H_3C$ $NH_2$
86
75
57
69
30
41
97
131
I
m/z

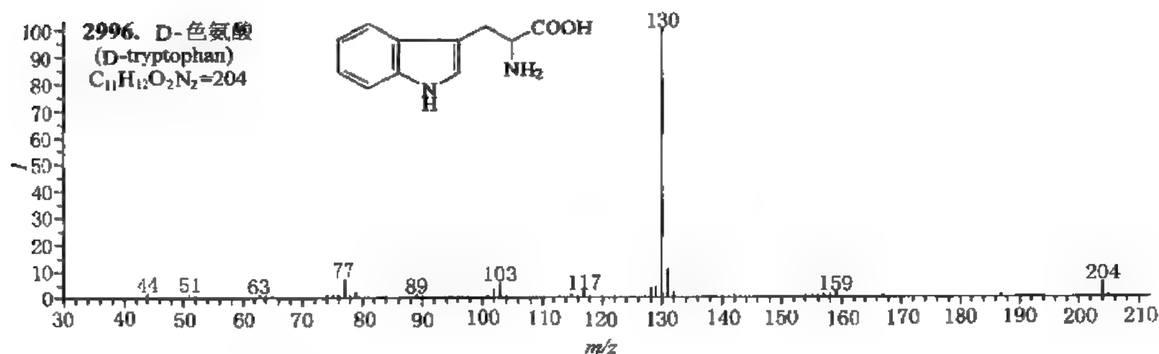

2991. L-天冬氨酸
(L-aspartic acid)
$C_4H_7O_4N$=133
HOOCCH$_2$CHCOOH
NH$_2$
28
43
70
88
15
55
60
71
I
m/z

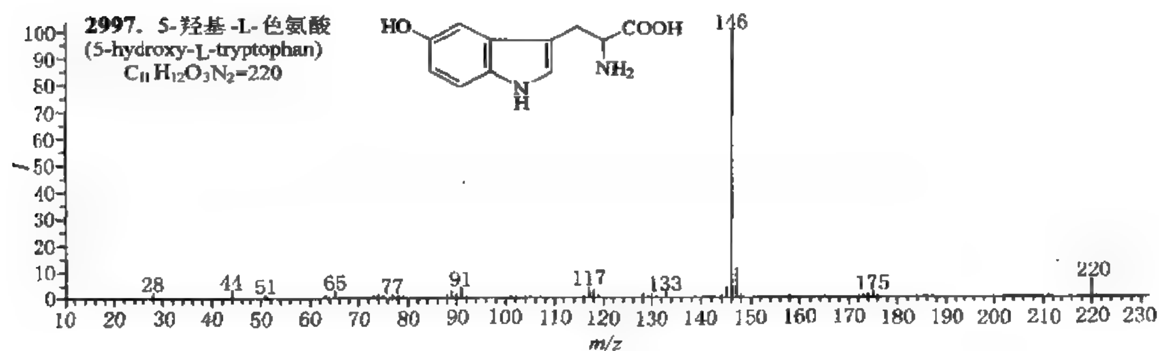

2992. DL-天冬氨酸
(DL-aspartic acid)
$C_4H_7O_4N$=133
HOOCCH$_2$CHCOOH
NH$_2$
88
70
43
18
28
36
53
60
98
115
I
m/z

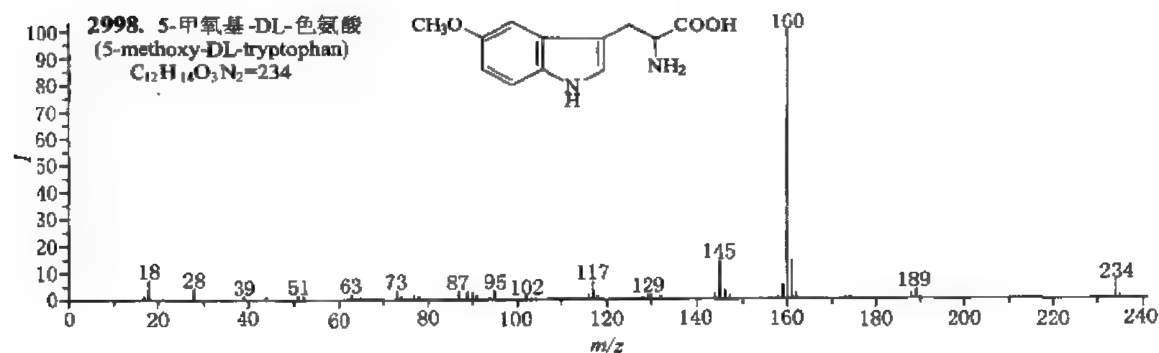

2993. L-赖氨酸
(L-lysine)
$C_6H_{14}O_2N_2$=146
NH$_2$(CH$_2$)$_4$CHCOOH
NH$_2$
30
43
56
72
84
89
100
111
117
129
I
m/z


2994. L-谷氨酸
(L-glutamic acid)
$C_5H_9O_4N$=147
HOOC(CH$_2$)$_2$CHCOOH
NH$_2$
84
18
28
41
56
66
73
102
129
I
m/z


2995. 3-羟基酪氨酸
(3-hydroxytyrosine)
$C_9H_{11}O_4N$=197
HO
HO
COOH
$NH_2$
123
44
51
77
107
152
179
197
m/z


2996. D-色氨酸
(D-tryptophan)
$C_{11}H_{12}O_2N_2$=204
COOH
$NH_2$
H
130
44
51
63
77
89
103
117
159
204
m/z

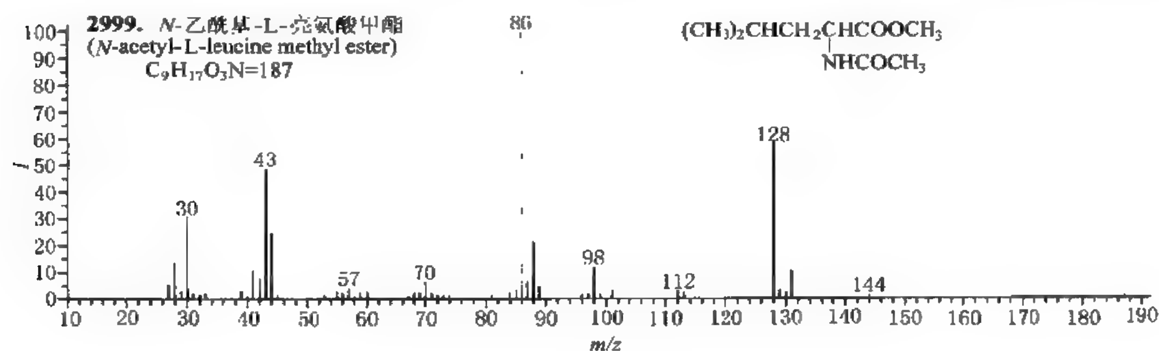

2997. 5-羟基-L-色氨酸
(5-hydroxy-L-tryptophan)
$C_{11}H_{12}O_3N_2$=220
HO
COOH
$NH_2$
H
146
28
44
51
65
77
91
117
133
175
220
m/z

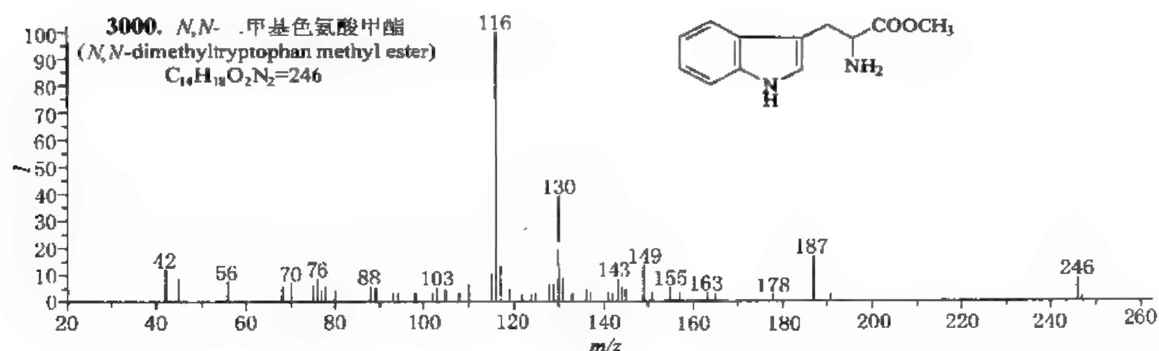

2998. 5-甲氧基-DL-色氨酸
(5-methoxy-DL-tryptophan)
$C_{12}H_{14}O_3N_2$=234
$CH_3O$
COOH
$NH_2$
H
160
18
28
39
51
63
73
87
95
102
117
129
145
189
234
m/z

## 二、氨基酸酯类

(1) *N*-乙酰基-L-亮氨酸甲酯 (2999) 的裂解途径是 M—$COOCH_3$ 和继续失去乙烯酮，也存在乙酰基离子 *m/z* 43。

(2) *N*，*N*-二甲基色氨酸甲酯 (3000) 也有 M—$COOCH_3$ 离子，另外就是吲哚环的 *β*-键裂解生成亚甲基吲哚离子 *m/z* 130 和其互补离子 *m/z* 116，后者含有甲氧羰基和二甲氨基。




## 主要参考文献

1 从浦珠．有机化合物分子结构的质谱推导．台北台湾众光出版社，1997，9，台北．

2 丛浦珠，房其年，彭佑恩．天然有机化合物质谱汇集，1983．内部资料．

3 丛浦珠．质谱学在天然有机化学中的应用．北京：科学出版社，1987．

# 索 引

## 一、化合物分子量索引

| 分子量 | 分子式 | 化合物编号 |
|---|---|---|
| 75 | $C_2H_5NS$ | 884 |
| 76 | $CH_4N_2S$ | 1991 |
| | $C_2H_4O_3$ | 735 |
| | $C_2H_4OS$ | 1996 |
| | $C_3H_8O_2$ | 376,377,608 |
| | $C_3H_8S$ | 1957,1958,1971 |
| | $C_3H_9P$ | 2085 |
| | $C_4N_2$ | 1056 |
| | $C_4H_9F$ | 248 |
| 77 | $CH_3O_3N$ | 1010 |
| 78 | $C_2H_3OCl$ | 820 |
| | $C_2H_3O_2F$ | 752 |
| | $C_2H_6OS$ | 2006 |
| | $C_4H_2N_2$ | 1054 |
| | $C_6H_6$ | 129,131 |
| 79 | $C_5H_5N$ | 1486 |
| 80 | $C_2H_2FCl$ | 280,281 |
| | $C_4H_4N_2$ | 1049,1050,1677,1686,1732 |
| | $C_6H_8$ | 85,90,100,101,109,110 |
| 81 | $C_3H_3N_3$ | 1761,1762 |
| | $C_5H_7N$ | 1469,1470,1471 |
| 82 | $C_2H_2N_4$ | 1772 |
| | $C_2HF_3$ | 274 |
| | $C_4H_6N_2$ | 1569,1570,1571,1605,1606,1607 |
| | $C_5H_6O$ | 667,1133,1134 |
| | $C_6H_{10}$ | 80,81,82,83,84,91,92,93,94,104 |
| 83 | $C_3H_5N_3$ | 1638,1639,1640 |
| | $C_4H_5ON$ | 1670 |
| | $C_5H_9N$ | 1043,1462 |
| 84 | $CH_3N_5$ | 1658 |
| | $CH_2Cl_2$ | 220 |
| | $C_2H_3F_3$ | 239 |
| | $C_2H_4N_4$ | 1641,1642,1656,1657 |
| | $C_3H_4ON_2$ | 1046 |
| | $C_4H_4O_2$ | 1084 |
| | $C_4H_8N_2$ | 1583,1584,1623,1684 |
| | $C_4H_4S$ | 2007 |
| | $C_5H_8O$ | 654,662,1126,1127,1128,1129,1148 |
| | $C_6H_{12}$ | 47,52,68,71,72,73 |
| 85 | $C_3H_3NS$ | 2034,2052 |
| | $C_4H_7ON$ | 992,993,1142 |
| | $C_5H_{11}N$ | 1328,1437,1438,1443 |
| 86 | $C_3H_6ON_2$ | 1270,1627 |
| | $C_4H_6O_2$ | 570,649,738,739,890,937,1075,1171,1753 |
| | $C_4F_2$ | 288 |
| | $C_4H_6S$ | 1937,1938,1979 |
| | $C_5H_{10}O$ | 388,552,627,628,1111,1114,1115,1144 |
| | $C_6H_{14}$ | 6,32,33 |
| 87 | $C_3H_5NS$ | 998 |
| | $C_4H_9ON$ | 834,1915 |
| 87 | $C_5H_{13}N$ | 1282,1292,1297,1298,1308,1310,1311 |
| 88 | $C_2H_4O_2N_2$ | 842,1921 |
| | $C_3H_8ON_2$ | 1910,1911,1912 |
| | $C_4H_8O_2$ | 385,718,719,889,917,935,936,1122,1123,1154,1155,1163,1168 |
| | $C_4H_{12}N_2$ | 1023,1024,1025,1322,1323,1325,1326 |
| | $C_4H_8S$ | 1925,1927,1928,1929,1966 |
| | $C_4H_{12}Si$ | 2077 |
| | $C_4H_9P$ | 2092 |
| | $C_5H_{12}O$ | 347,369,370,515 |
| 89 | $C_3H_7O_2N$ | 886,1202,2979 |
| | $C_3H_7NS$ | 2048 |
| 90 | $CH_6ON_4$ | 1036 |
| | $C_2H_2O_4$ | 740 |
| | $C_2H_6N_2S$ | 1992 |
| | $C_3H_6O_3$ | 1008,1015,1174 |
| | $C_4H_{10}O_2$ | 378,379,529,530,610 |
| | $C_4H_{10}S$ | 1959,1960,1961,1962,1972 |
| | $C_4H_{11}P$ | 2086 |
| 91 | $C_2H_5NO_3$ | 1011 |
| 92 | $C_2H_4S_2$ | 1977,1997 |
| | $C_3H_8O_3$ | 381 |
| | $C_3H_5OCl$ | 821 |
| | $C_7H_8$ | 115,132 |
| 93 | $C_6H_7N$ | 1336,1487,1488,1489 |
| 94 | $CH_3Br$ | 217 |
| | $C_2Cl_2$ | 289 |
| | $C_2H_3O_2Cl$ | 753 |
| | $C_2H_6S$ | 1968,2063 |
| | $C_3H_4OF_2$ | 650 |
| | $C_5H_6N_2$ | 1051,1508,1509,1510,1687,1688,1689,1733 |
| | $C_6H_6O$ | 419 |
| | $C_7H_{10}$ | 102,103,111,114 |
| 95 | $C_4H_5N_3$ | 1057,1693,1694 |
| | $C_5H_5ON$ | 1467,1518,1519 |
| | $C_6H_9N$ | 1472,1473,1474,1476,1477,1478 |
| 96 | $C_2H_2Cl_2$ | 271,272 |
| | $C_3H_3F_3$ | 285 |
| | $C_4H_4ON_2$ | 1678,1697 |
| | $C_5H_8N_2$ | 603,1102,1190 |
| | $C_6H_8O$ | 668,669,685,1135,1136,1572,1573,1574,1608,1609,1610,1611 |
| | $C_6H_5F$ | 292 |
| | $C_7H_{12}$ | 95,96,97,98,105,107,108,113 |
| 97 | $C_4H_3O_2N$ | 877 |

| 分子量 | 分子式 | 化合物编号 |
|---|---|---|
| 97 | $C_4H_7N_3$ | 1643,1644,1645 |
| | $C_5H_7ON$ | 869,1640,1662,1663,1671 |
| | $C_6H_{11}N$ | 1302 |
| | $C_6H_{15}B$ | 2069 |
| 98 | $C_2H_4Cl_2$ | 234,236 |
| | $C_2HOF_3$ | 562 |
| | $C_3H_6N_4$ | 1646,1647,1651,1652,1659,1660 |
| | $C_4H_2O_3$ | 814 |
| | $C_4H_6ON_2$ | 1273,1600,1613,1673,1676 |
| | $C_5H_6O_2$ | 671,1085,1086,1087,1137,1139 |
| | $C_5H_{10}N_2$ | 1585,1586,1587,1592,1624,1625 |
| | $C_5H_6S$ | 2008,2009 |
| | $C_6H_{10}O$ | 386,523,524,525,568,655,656,657,658,663,664,679,1130,1131,1149,1150,1151 |
| | $C_7H_{14}$ | 44,48,49,50,51,53,61,74,75,76 |
| 99 | $C_4H_5O_2N$ | 878 |
| | $C_4H_5NS$ | 2053 |
| | $C_4H_5NS$ | 1004,2035,2036,2054,2055 |
| | $C_5H_9ON$ | 870,994,995,996,1463,1665,1667,1919 |
| | $C_5H_{13}N$ | 1329,1330,1444,1445,1446,1447 |
| 100 | $C_2F_4$ | 277 |
| | $C_3H_4O_2N_2$ | 1629 |
| | $C_3H_4N_2S$ | 2041 |
| | $C_4H_8ON_2$ | 1271 |
| | $C_4H_4O_3$ | 572,813,1092 |
| | $C_4H_4OS$ | 1939 |
| | $C_5H_8O_2$ | 392,393,571,1074,1076,1077,1093,1172,1189 |
| | $C_5H_{12}N_2$ | 1026,1754,1755 |
| | $C_6H_{12}O$ | 389,390,394,553,629,630,1112,1116,1117,1118,1145,1146 |
| | $C_7H_{16}$ | 7 |
| 101 | $C_4H_7O_2N$ | 1440,1668 |
| | $C_4H_7NS$ | 999,1003,2044 |
| | $C_5H_{11}ON$ | 835,840,1456,1457,1916 |
| | $C_6H_{15}N$ | 1283,1299,1300,1301,1309,1312 |
| 102 | $C_2H_2F_4$ | 243 |
| | $C_3H_6O_2N_2$ | 843 |
| | $C_3H_3N_2Cl$ | 1578 |
| | $C_3H_6N_2S$ | 2045 |
| | $C_4H_6O_3$ | 811 |
| | $C_4H_{10}ON_2$ | 1268 |
| | $C_5H_{10}O_2$ | 391,891,939,940,941,942,1124,1147,1156,1159,1160,1164,1165 |
| | $C_5H_{10}S$ | 1930,1933 |
| | $C_5H_{14}N_2$ | 1327 |
| | $C_6H_{14}O$ | 348,516,517 |
| | $C_6H_{11}F$ | 263 |
| | $C_8H_6$ | 164 |
| 103 | $C_2H_2N_3Cl$ | 1648 |
| 103 | $C_4H_9O_2N$ | 1014,1203,2980 |
| | $C_4H_9NS$ | 2049,2050 |
| | $C_7H_5N$ | 1060,1070 |
| 104 | $C_3H_4O_4$ | 741 |
| | $C_4H_8O_3$ | 736,1162 |
| | $C_5H_{12}S$ | 1963,1973 |
| | $C_6H_4N_2$ | 1067,1068,1069,1918 |
| | $C_8H_8$ | 162 |
| 105 | CNBr | 1045 |
| | $C_3H_7O_3N$ | 1012,2981 |
| | $C_7H_7N$ | 1529,1530,1531 |
| 106 | $C_2H_3Br$ | 268 |
| | $C_3H_6S_2$ | 1944 |
| | $C_6H_6N_2$ | 1055,1746 |
| | $C_7H_6O$ | 573,713 |
| | $C_8H_{10}$ | 130,133,134,135,142 |
| 107 | $C_6H_5ON$ | 1532,1533 |
| | $C_7H_9N$ | 1337,1338,1339,1398,1406,1490,1491,1492,1493,1494,1495,1499,1500,1501 |
| 108 | $C_2H_5Br$ | 231 |
| | $C_6H_4O_2$ | 2456 |
| | $C_6H_8N_2$ | 1027,1052,1413,1414,1415,1511,1512,1513,1514,1614,1690,1691,1692,1734,1735,1736,1739 |
| | $C_7H_8O$ | 410,426,427,428,532 |
| | $C_8H_{12}$ | 106,112,116 |
| 109 | $C_5H_7N_3$ | 1534,1535,1536 |
| | $C_6H_7ON$ | 872,1352,1353,1354,1520,1521,1522,1523,1526,1527 |
| 110 | $C_2H_6O_3S$ | 1006 |
| | $C_2H_7O_3P$ | 2089 |
| | $C_4H_6N_4$ | 1695,1696,1750,1773 |
| | $C_5H_6ON_2$ | 1679,1680,1698,1699,1700,1701,1747 |
| | $C_6H_6O_2$ | 420,421,422,604 |
| | $C_6H_{10}N_2$ | 1575,1612 |
| | $C_6H_6S$ | 1986 |
| | $C_7H_7F$ | 294,295,296 |
| 111 | $C_4H_5ON_3$ | 1702,1703 |
| | $C_5H_5O_2N$ | 1484,1537 |
| | $C_6H_9ON$ | 1466,1664,1672 |
| | $C_6H_6NF$ | 1371,1372,1373 |
| | $C_7H_{13}N$ | 1464,1465 |
| 112 | $CH_2FBr$ | 224 |
| | $C_4H_4O_2N_2$ | 1616,1617,1681,1704,1752 |
| | $C_4H_8N_4$ | 1650,1653,1654,1774 |
| | $C_5H_8ON_2$ | 1599,1685 |
| | $C_5H_4OS$ | 1942,2019 |
| | $C_5H_4O_3$ | 676,804,805 |
| | $C_6H_8O_2$ | 672,690,691,692,1088,1089 |

| 分子量 | 分子式 | 化合物编号 |
|---|---|---|
| **112** | $C_6H_{12}N_2$ | 1588,1589,1590,1591,1594,1596,1626 |
| | $C_6H_5Cl$ | 298 |
| | $C_6H_8S$ | 2010,2011,2012,2014,2015 |
| | $C_8H_{16}$ | 54,55,56,57,62,77,78 |
| **113** | $C_3H_3O_2N_3$ | 1579,1580,1581,1621,1622 |
| | $C_4H_7ON_3$ | 1630 |
| | $C_5H_7O_2N$ | 879,880,1674 |
| | $C_5H_4NCl$ | 1544,1545 |
| | $C_5H_7NS$ | 2018,2037,2038,2039,2040,2056,2057,2058 |
| | $C_6H_{11}ON$ | 871,1461,1666 |
| | $C_7H_{15}N$ | 1448,1449 |
| **114** | $C_2HO_2F_3$ | 756 |
| | $C_4H_6O_2N_2$ | 1628,1632,1633,1728,1760 |
| | $C_4H_3N_2Cl$ | 1721 |
| | $C_4H_6N_2S$ | 2047 |
| | $C_4H_{10}N_4$ | 1775 |
| | $C_5H_6O_3$ | 816 |
| | $C_5H_{10}ON_2$ | 1631 |
| | $C_5H_6OS$ | 1940,1941,2033 |
| | $C_6H_{10}O_2$ | 682,1078,1079,1080,1081,1082,1094,1152 |
| | $C_6H_{14}N_2$ | 1334,1335,1455,1756,1757,1758 |
| | $C_7H_{14}O$ | 395,396,397,526,554,631 |
| | $C_6H_{15}Al$ | 2073 |
| **115** | $C_4H_9ON_3$ | 1275 |
| | $C_4H_5ONS$ | 2042,2043,2059 |
| | $C_5H_9O_2N$ | 2982 |
| | $C_6H_{13}ON$ | 836,1333,1458 |
| | $C_7H_{17}N$ | 1284 |
| **116** | $C_2H_3FCl_2$ | 242 |
| | $C_3H_4ON_2S$ | 2051 |
| | $C_4H_8O_2N_2$ | 844,1276 |
| | $C_4H_4S_2$ | 2027,2028 |
| | $C_6H_{12}O_2$ | 400,401,402,892,943,944,945,1157,1161,1166,1167,1169,1170 |
| | $C_6H_{12}S$ | 1931,1932,1934,1935,1936,1967 |
| | $C_7H_{16}O$ | 349,518 |
| | $C_9H_8$ | 117 |
| **117** | $C_3H_4N_3Cl$ | 1649 |
| | $C_5H_{11}O_2N$ | 2983 |
| | $C_8H_7N$ | 1061,1062,1071,1072,1797 |
| **118** | $CHCl_3$ | 226 |
| | $C_2H_6O_2N_4$ | 1035 |
| | $C_3H_6ON_2S$ | 1995 |
| | $C_3H_3Br$ | 290 |
| | $C_4H_6O_4$ | 742,924 |
| | $C_4H_3SCl$ | 2029 |
| | $C_5H_{10}O_3$ | 1016 |
| **118** | $C_5H_7OCl$ | 666 |
| | $C_6H_{14}O_2$ | 531 |
| | $C_6H_{14}S$ | 1964,1974 |
| | $C_6H_{11}Cl$ | 264 |
| | $C_6H_{15}P$ | 2087 |
| | $C_8H_6O$ | 1178 |
| | $C_9H_{10}$ | 118 |
| **119** | $C_3H_5NS_2$ | 2046 |
| | $C_4H_9O_3N$ | 2984,2985 |
| | $C_8H_9N$ | 1823 |
| **120** | $C_2H_4N_2S_2$ | 1998 |
| | $C_3H_5Br$ | 282,283,284 |
| | $C_4H_8S_2$ | 1945,1946,1948 |
| | $C_5H_4N_4$ | 1777 |
| | $C_8H_8O$ | 574,575,576,697,1176 |
| | $C_9H_{12}$ | 136,137,138,143,144,145,152,153 |
| **121** | $C_3H_7O_2NS$ | 2986 |
| | $C_7H_7ON$ | 845,1538,1539,1540 |
| | $C_8H_{11}N$ | 1340,1341,1342,1343,1344,1345,1349,1350,1399,1400,1401,1402,1403,1407,1408,1409,1410,1411,1496,1497,1498,1502,1503,1504,1505,1506,1507 |
| **122** | $C_3H_7Br$ | 250,251 |
| | $C_4H_{10}S_2$ | 1969,1984,2064,2065 |
| | $C_6H_6ON_2$ | 1565,1566 |
| | $C_7H_6O_2$ | 581,582,583,758,2457 |
| | $C_7H_{10}N_2$ | 1031,1416,1417,1418,1515,1516,1517,1737,1740,1741,1742,1745 |
| | $C_8H_{10}O$ | 411,412,414,429,430,431,432,433,434,440,441,442,528,533,534,535,536 |
| **123** | $C_5H_5ON_3$ | 1751 |
| | $C_6H_5O_2N$ | 498,1204,1558,1559,1560 |
| | $C_6H_9N_3$ | 1705,1706,1719,1763 |
| | $C_7H_9ON$ | 873,874,875,876,1355,1356,1357,1361,1362,1363,1364,1365,1366,1395,1396,1483,1528 |
| | $C_8H_{13}N$ | 1475,1479,1480,1481,1482 |
| **124** | $C_2H_5BrO$ | 365 |
| | $C_2H_4S_3$ | 1949 |
| | $C_3H_9O_3P$ | 2088 |
| | $C_5H_8N_4$ | 1707,1768 |
| | $C_5H_4O_2N_2$ | 1567 |
| | $C_6H_8ON_2$ | 1615,1708,1709,1710,1727,1748,1749 |
| | $C_7H_8O_2$ | 415,416,417,445,446,447,448,449,451,452,453,1103,1142,1191,1192 |
| | $C_7H_{12}N_2$ | 1576 |
| | $C_7H_5OF$ | 593,594 |

| 分子量 | 分子式 | 化合物编号 |
|---|---|---|
| **124** | $C_7H_8S$ | 1980,1987,1988,1989 |
| | $C_8H_{12}O$ | 648,670,686,687,688,1138 |
| | $C_9H_{16}$ | 63 |
| **125** | $C_4H_7N_5$ | 1715,1716 |
| | $C_5H_7ON_3$ | 1711 |
| | $C_6H_7O_2N$ | 881,1524 |
| | $C_6H_7NS$ | 1990 |
| **126** | $C_2O_2Cl_2$ | 823 |
| | $C_2H_6O_4S$ | 1005 |
| | $C_2H_6S_3$ | 2066 |
| | $C_3H_6N_6$ | 1764 |
| | $C_3H_4OCl_2$ | 651 |
| | $C_4H_6ON_4$ | 1620,1717 |
| | $C_5H_6O_2N_2$ | 1039,1582,1618,1619,1682,1712,1713,1714 |
| | $C_6H_6O_3$ | 423,424,425,605,677,815,988,989,1104,1141,1193,1194 |
| | $C_6H_{10}ON_2$ | 1577,1601,1602,1603 |
| | $C_6H_6OS$ | 2020,2021 |
| | $C_7H_{10}O_2$ | 673,674,675,693,1090 |
| | $C_7H_{14}N_2$ | 1593,1595,1597,1598 |
| | $C_7H_7Cl$ | 320,321,322,336 |
| | $C_7H_{10}S$ | 2013,2016,2017 |
| | $C_8H_{14}O$ | 647,659,660,661,680 |
| | $C_9H_{18}$ | 58,59,60 |
| **127** | $C_3H_5ON_5$ | 1765 |
| | $C_4H_5O_2N_3$ | 1718 |
| | $C_5H_6NCl$ | 1374,1375,1376,1546,1547,1548,1549 |
| | $C_7H_{13}ON$ | 1439,1453 |
| | $C_8H_{17}N$ | 1331,1332,1450,1451,1452 |
| **128** | $C_4H_4O_3N_2$ | 1731 |
| | $C_4H_4ON_2S$ | 2060,2061 |
| | $C_5H_4O_2S$ | 2023,2024 |
| | $C_6H_{12}ON_2$ | 1272,1274,1454 |
| | $C_6H_5OCl$ | 455,456,457 |
| | $C_7H_{12}O_2$ | 683,1083,1095,1096,1097,1100,1173 |
| | $C_7H_{16}N_2$ | 1759 |
| | $C_8H_{16}O$ | 398,399,555,632,633,635,636,637,638,639,640,1119,1120,1121 |
| | $C_8H_4N_2$ | 1064,1065,1066 |
| | $C_9H_{20}$ | 8,34 |
| | $C_{10}H_8$ | 165 |
| **129** | $C_3H_3O_3N_3$ | 1766 |
| | $C_4H_3O_2NS$ | 2062 |
| | $C_6H_{15}N_3$ | 1769 |
| | $C_7H_{15}ON$ | 1459,1460 |
| | $C_8H_{19}N$ | 1303 |
| | $C_9H_7N-129$ | 1855,1892 |
| **130** | $C_2HCl_3$ | 275 |
| | $C_3H_2N_2S_2$ | 1002 |
| | $C_6H_{10}O_3$ | 812,1099 |
| | $C_6H_{14}ON_2$ | 1269 |
| | $C_7H_{14}O_2$ | 720,893,938,946,1158 |
| | $C_8H_{18}O$ | 519,520 |
| | $C_{10}H_{10}$ | 163,173 |
| **131** | $C_6H_{13}O_2N$ | 2987,2988,2989,2990 |
| | $C_9H_9N$ | 1798,1799,1800,1801,1802,1803,1804 |
| **132** | $C_2H_3Cl_3$ | 240,241 |
| | $C_5H_8O_4$ | 743,913,925 |
| | $C_5H_{12}N_2S$ | 1993,1994 |
| | $C_5H_{12}O_4$ | 403,404,405,1175 |
| | $C_6H_{12}OS$ | 1009,1952,1953,1954 |
| | $C_7H_{16}O_2$ | 609 |
| | $C_9H_8O$ | 1179,1180 |
| | $C_{10}H_{12}$ | 119,120,121,122,174 |
| **133** | $C_4H_7O_4N$ | 2991,2992 |
| | $C_8H_7ON$ | 1812,1813 |
| | $C_9H_{11}N$ | 1824,1884,1890,1905 |
| **134** | $C_4H_{12}Ge$ | 2082 |
| | $C_5H_{10}S_2$ | 1947 |
| | $C_6H_6N_4$ | 1778,1779,1780 |
| | $C_6H_{11}OCl$ | 822 |
| | $C_8H_6O_2$ | 601,602 |
| | $C_8H_6S$ | 2032 |
| | $C_9H_{10}O$ | 577,578,579,580,698,699,700,702,714,1177 |
| | $C_{10}H_{14}$ | 139,140,146,147,148,156,157,159,2711 |
| **135** | $C_5H_5N_5$ | 1781 |
| | $C_7H_5O_2N$ | 598 |
| | $C_7H_5NS$ | 1000 |
| | $C_8H_9ON$ | 846,848,849,858,859,1367,1368,1369,1541 |
| | $C_9H_{13}N$ | 1346,1347 |
| **136** | $C_3H_4S_3$ | 1943 |
| | $C_4H_9Br$ | 253,254,255 |
| | $C_5H_4ON_4$ | 1783 |
| | $C_5H_{12}S_2$ | 1983,1985 |
| | $C_7H_8ON_2$ | 850,851,1037 |
| | $C_8H_8O_2$ | 584,585,586,587,588,589,590,591,703,704,705,759,760,761,806,947,959,2458,2459,2460 |
| | $C_8H_{12}N_2$ | 1053,1419,1738,1743 |
| | $C_8H_8S$ | 1981 |
| | $C_9H_{12}O$ | 413,435,436,437,438,443,441,537,538,539,689 |
| | $C_{10}H_{16}$ | 2637,2638,2690,2691,2692,2693,2694,2695,2696,2697,2730,2736, |

| 分子量 | 分子式 | 化合物编号 |
|---|---|---|
| 136 | $C_{10}H_{16}$ | 2753,2754,2760,2761,2763,2769,2771,2772 |
| 137 | $C_7H_7O_2N$ | 499,769,770,771,852,1205,1206,1207,1370,1525,1561,1562 |
| | $C_7H_7NS$ | 2000 |
| | $C_8H_{11}ON$ | 490 |
| | $C_9H_{15}N$ | 1314 |
| 138 | $C_2F_6$ | 246 |
| | $C_2H_3O_2Br$ | 754 |
| | $C_3H_7OBr$ | 366 |
| | $C_3H_6S_3$ | 1950 |
| | $C_4H_{11}O_3P$ | 2090 |
| | $C_4H_{10}O_3S$ | 1007 |
| | $C_6H_6O_2N_2$ | 1232,1233,1234,1922 |
| | $C_6H_6N_2S$ | 2003,2004 |
| | $C_7H_6O_3$ | 763,764,765,2466 |
| | $C_7H_6OS$ | 1999 |
| | $C_8H_{10}O_2$ | 450,540,541,542 |
| | $C_{10}H_{18}$ | 175,176,2661,2662,2663,2664,2665,2717 |
| 139 | $C_6H_5O_3N$ | 491,492,493 |
| | $C_9H_{17}N$ | 1891,1907 |
| 140 | $C_3H_9O_4P$ | 2091 |
| | $C_5H_4O_3N_2$ | 1720 |
| | $C_5H_{10}Cl_2$ | 249 |
| | $C_6H_4O_4$ | 2463,2464 |
| | $C_6H_8O_2N_2$ | 1729,1730 |
| | $C_7H_8O_3$ | 1195 |
| | $C_7H_5O_2F$ | 790,791,792 |
| | $C_7H_5OCl$ | 595,596,597,825 |
| | $C_8H_{12}O_2$ | 684,694,695,1098,1101 |
| | $C_8H_9Cl$ | 329,330,331,332 |
| | $C_9H_{16}O$ | 665,681 |
| | $C_{10}H_{20}$ | 2646 |
| 141 | $C_6H_4O_2NF$ | 1213,1214,1215 |
| 142 | $CH_3I$ | 218 |
| | $C_5H_2O_5$ | 678 |
| | $C_6H_6O_4$ | 750,1196,1197 |
| | $C_6H_{10}O_2N_2$ | 1634,1635 |
| | $C_6H_6O_2S$ | 2022,2025,2026 |
| | $C_9H_{18}O$ | 556,634 |
| | $C_{10}H_{22}$ | 9,35,36,37,38,39,40,41 |
| | $C_{11}H_{10}$ | 166,167 |
| 143 | $C_5H_6N_3Cl$ | 1722 |
| | $C_9H_{21}N$ | 1313 |
| | $C_{10}H_9N$ | 1856,1857,1858,1859,1860,1861,1862,1893,1894,1895 |
| 144 | $C_4H_8O_2N_4$ | 1277 |
| | $C_6H_{16}N_4$ | 1776 |

| 分子量 | 分子式 | 化合物编号 |
|---|---|---|
| 144 | $C_8H_{20}Si$ | 2079 |
| | $C_9H_{20}O$ | 350,521 |
| | $C_9H_8N_2$ | 1863,1864,1865,1866,1867,1868,1869,1896,1897,1898,1899,1900,1901,1902 |
| | $C_{10}H_8O$ | 505,506 |
| | $C_{11}H_{12}$ | 177,178,179 |
| 145 | $C_6H_{15}O_3B$ | 2070 |
| | $C_9H_7ON$ | 1870,1871,1872,1873,1874,1875,1903,1904 |
| | $C_{10}H_{11}N$ | 1805,1806,1807,1808,1809,1810,1811 |
| 146 | $C_2HOCl_3$ | 563 |
| | $C_6H_{10}O_4$ | 744,926,930,957 |
| | $C_6H_{14}O_2N_2$ | 2993 |
| | $C_6H_4Cl_2$ | 301,302,303 |
| | $C_8H_{18}O_2$ | 613,622 |
| | $C_8H_{18}S$ | 1975,1976,1977,1978 |
| | $C_9H_6O_2$ | 2379,2444 |
| | $C_9H_{10}N_2$ | 1485 |
| | $C_{10}H_{10}O$ | 1181 |
| | $C_{11}H_{14}$ | 180,181 |
| 147 | $C_5H_9O_4N$ | 2994 |
| | $C_5H_3NCl_2$ | 1550,1551,1552,1553 |
| | $C_8H_5O_2N$ | 882 |
| | $C_9H_9ON$ | 1814,1815,1816,1817,1818,1819 |
| | $C_{10}H_{13}N$ | 1825,1885,1886,1906,2185 |
| 148 | $C_4H_2N_2Cl_2$ | 1683,1723,1724 |
| | $C_6H_{12}O_4$ | 406,407 |
| | $C_8H_4O_3$ | 817 |
| | $C_9H_8O_2$ | 777,1182,1183,2380,2442 |
| | $C_{10}H_{12}O$ | 701,2712 |
| | $C_{11}H_{16}$ | 160 |
| 149 | $C_6H_7N_5$ | 1782 |
| | $C_8H_7NS$ | 1001 |
| | $C_9H_{11}NO$ | 599,860,861,864 |
| | $C_{10}H_{15}N$ | 1351,1404,1405 |
| 150 | $C_6H_6ON_4$ | 1784,1785,1786,1787 |
| | $C_8H_6O_3$ | 600 |
| | $C_8H_{10}ON_2$ | 862,863,1038 |
| | $C_9H_{10}O_2$ | 707,810,948,949,950,953,958,960,2461 |
| | $C_{10}H_{14}O$ | 439,2698,2699,2700,2701,2713,2714,2715,2737,2738,2775 |
| 151 | $C_5H_5ON_5$ | 1788 |
| | $C_5HNF_4$ | 1542 |
| | $C_7H_5O_3N$ | 782,1219,1220,1221 |
| | $C_8H_9O_2N$ | 809,865,866,867,868,965,966,1563 |
| | $C_8H_6NCl$ | 1820,1821 |
| | $C_8H_9NS$ | 2005 |

| 分子量 | 分子式 | 化合物编号 |
|---|---|---|
| 151 | $C_9H_{13}ON$ | 1397 |
| 152 | $C_4H_{12}O_4Si$ | 2080 |
| | $C_5H_4O_2N_4$ | 1789 |
| | $C_7H_8O_2N_2$ | 772 |
| | $C_8H_5OCl$ | 1184,1185 |
| | $C_8H_8O_3$ | 592,706,767,807,808,961,962,963 |
| | $C_{10}H_{16}O$ | 2639,2681,2682,2683,2684,2685,2686,2687,2688,2689,2702,2703,2704,2705,2706,2707,2708,2709,2710,2718,2719,2720,2721,2731,2732,2733,2734,2739,2740,2741,2742,2743,2744,2745,2755,2756,2757,2762,2764,2765,2766,2767,2770,2773,2774 |
| | $C_{12}H_8$ | 185 |
| 153 | $C_6H_7O_2N_3$ | 1235,1236,1237,1239,1241 |
| | $C_7H_7O_3N$ | 1210,1211,1212,1216,1217,1218 |
| | $C_8H_{11}O_2N$ | 1358,1359 |
| 154 | $C_8H_{10}O_3$ | 454 |
| | $C_9H_{14}O_2$ | 914,1091 |
| | $C_9H_{11}Cl$ | 337 |
| | $C_{10}H_{18}O$ | 2640,2641,2642,2643,2645,2647,2648,2649,2666,2667,2668,2669,2670,2671,2672,2673,2674,2675,2676,2677,2678,2679,2680,2716,2722,2723,2735,2746,2747,2748,2749,2750,2751,2752,2758,2759,2768,2776 |
| | $C_{12}H_{10}$ | 186 |
| 155 | $C_7H_6ONCl$ | 853,854 |
| 156 | $C_2H_5I$ | 232 |
| | $C_6H_5Br$ | 299 |
| | $C_7H_5O_2Cl$ | 793,794,795 |
| | $C_9H_{16}O_2$ | 894 |
| | $C_9H_{21}Al$ | 2074 |
| | $C_{10}H_{20}O$ | 557,2644,2650,2651,2652,2653,2654,2655,2656,2657,2658 |
| 157 | $C_5H_4NBr$ | 1555,1556 |
| 158 | $C_4H_3N_2Br$ | 1725 |
| | $C_9H_{18}O_2$ | 721 |
| | $C_{10}H_6O_2$ | 2476 |
| | $C_{10}H_{10}N_2$ | 1422,1423,1424,1425 |
| 159 | $C_{10}H_9ON$ | 1839,1876,1887 |
| 160 | $C_7H_{12}O_4$ | 745,927,931 |
| | $C_9H_{20}O_2$ | 611,614,621 |
| | $C_9H_{20}S$ | 1965 |
| | $C_{10}H_8O_2$ | 507,508,509,510,1187,2381,2382,2383,2384,2445 |
| | $C_{11}H_{12}O$ | 2439 |
| | $C_{12}H_{16}$ | 182,183,184 |
| 161 | $C_6H_5NCl_2$ | 1380,1381,1382,1383,1384,1385 |
| | $C_9H_7O_2N$ | 883,1826 |
| | $C_{10}H_{11}ON$ | 1849 |
| 161 | $C_{11}H_{15}N$ | 2186 |
| 162 | $C_2HO_2Cl_3$ | 757 |
| | $C_6H_{15}As$ | 2094 |
| | $C_6H_4OCl_2$ | 464,465,466,467,468,469 |
| | $C_6H_{18}OSi$ | 2081 |
| | $C_9H_6O_3$ | 818,1188,2385,2386 |
| | $C_{10}H_{10}O_2$ | 709,710,985,2443 |
| | $C_{10}H_7Cl$ | 341,342 |
| | $C_{11}H_{14}O$ | 2438 |
| | $C_{12}H_{18}$ | 141,149,150,154,161 |
| 163 | $C_9H_6NCl$ | 1878,1879,1880 |
| | $C_{11}H_{17}N$ | 1348 |
| 164 | $C_2Cl_4$ | 278 |
| | $C_8H_8O_2N_2$ | 856 |
| | $C_9H_8O_3$ | 778,779 |
| | $C_{10}H_{12}O_2$ | 762,2462 |
| | $C_{10}H_{16}N_2$ | 1420,1421 |
| 165 | $C_6H_7ON_5$ | 1790,1791,1792,1793,1794 |
| | $C_8H_7O_3N$ | 1222,1223,1224 |
| | $C_9H_{11}O_2N$ | 773,774,1208,1209 |
| 166 | $C_2H_2Cl_4$ | 244 |
| | $C_3H_3I$ | 291 |
| | $C_3H_9Sb$ | 2099 |
| | $C_6H_6O_2N_4$ | 1795,1796 |
| | $C_7H_6O_3N_2$ | 1229,1230,1231 |
| | $C_8H_6O_4$ | 776,783,784,785 |
| | $C_9H_7OCl$ | 827 |
| | $C_9H_{10}O_3$ | 967 |
| | $C_9H_{10}OS$ | 2001,2002 |
| | $C_{13}H_{10}$ | 196 |
| 167 | $C_7H_5O_4N$ | 1225,1226,1227 |
| | $C_{10}H_{17}ON$ | 1920 |
| 168 | $C_3H_9O_3As$ | 2095 |
| | $C_5H_6O_2Cl_2$ | 824 |
| | $C_6H_4O_4N_2$ | 1242,1243,1244 |
| | $C_8H_8O_4$ | 2467 |
| | $C_{11}H_8N_2$ | 2154 |
| | $C_{13}H_{12}$ | 187,188,189,190 |
| 169 | $C_5NF_5$ | 1543 |
| | $C_{12}H_{11}N$ | 1427,1429,1430,1431 |
| 170 | $C_6H_2O_5$ | 695 |
| | $C_7H_6O_5$ | 766 |
| | $C_7H_7Br$ | 323,324,325,338 |
| | $C_{10}H_{18}O_2$ | 2724,2725,2726,2727,2728,2729,2777 |

| 分子量 | 分子式 | 化合物编号 |
|---|---|---|
| 170 | $C_{11}H_{22}O$ | 558,641,642,643,644,645 |
| | $C_{12}H_{26}$ | 10 |
| | $C_{12}H_{10}O$ | 500,501,502,543 |
| | $C_{13}H_{14}$ | 168,169,170,171,172 |
| 171 | $C_6H_9O_3N_3$ | 1767,1771 |
| | $C_9H_{21}N_3$ | 1770 |
| | $C_{11}H_{25}N$ | 1285,1304 |
| 172 | $CH_2Br_2$ | 221 |
| | $C_6H_4O_6$ | 2465 |
| | $C_6H_5OBr$ | 458,459,460 |
| | $C_{10}H_{20}O_2$ | 619,722,895,2659,2660 |
| | $C_{11}H_{24}O$ | 351 |
| | $C_{11}H_8O_2$ | 788,789,2477 |
| 173 | $C_{10}H_7O_2N$ | 1881,1882 |
| | $C_{11}H_{11}ON$ | 1840,1851,1877 |
| 174 | $C_8H_{14}O_4$ | 932 |
| | $C_{10}H_6O_3$ | 2480,2485 |
| 175 | $C_{10}H_9O_2N$ | 1829,1841,1888,1889 |
| | $C_{11}H_{13}ON$ | 1852 |
| 176 | $C_3H_3O_2Cl_3$ | 915 |
| | $C_6H_6N_2Cl_2$ | 1426 |
| | $C_{10}H_8O_3$ | 606,2387,2446 |
| | $C_{10}H_{12}ON_2$ | 1845 |
| | $C_{11}H_{12}O_2$ | 708,986,1143 |
| 177 | $C_9H_7O_3N$ | 1827,1828 |
| 178 | $C_6H_4O_2Cl_2$ | 484,485 |
| | $C_{10}H_{10}O_3$ | 780,987 |
| | $C_{14}H_{10}$ | 198 |
| 180 | $C_6H_{12}O_6$ | 408 |
| | $C_6H_3Cl_3$ | 307,308,309 |
| | $C_7H_8O_2N_4$ | 2248,2249 |
| | $C_9H_8O_4$ | 775,977 |
| | $C_{10}H_{12}O_3$ | 974,975,2468,2469 |
| | $C_{11}H_{16}O_2$ | 1198 |
| | $C_{14}H_{12}$ | 192 |
| 181 | $C_{12}H_{23}N$ | 1044 |
| 182 | $C_4HN_2Cl_3$ | 1726 |
| | $C_6H_2O_2F_4$ | 486,487 |
| | $C_7H_6O_4N_2$ | 1228,1238,1245,1246,1247,1248,1250 |
| | $C_7H_3F_5$ | 297 |
| | $C_9H_{10}O_4$ | 2470,2471 |
| | $C_{13}H_{10}O$ | 711 |
| | $C_{14}H_{14}$ | 191 |
| 183 | $C_6H_5O_4N_3$ | 1254,1255,1256 |
| | $C_6H_3NF_5$ | 1394 |
| | $C_6H_{13}O_3N$ | 1360 |
| 184 | $C_2H_2Br_2$ | 273 |
| | $C_4H_9I$ | 257,258,259,260 |
| | $C_6H_4O_5N_2$ | 494,495,496 |
| | $C_6HOF_5$ | 482 |
| | $C_7H_5OBr$ | 826 |
| | $C_8H_8O_5$ | 964,990 |
| | $C_{12}H_{12}N_2$ | 1033 |
| | $C_{13}H_{12}O$ | 544,545,546 |
| 185 | $C_{12}H_{11}ON$ | 1428 |
| | $C_{12}H_{27}N$ | 1305,1315,1316 |
| 186 | $C_2H_4Br_2$ | 235,237 |
| | $C_6F_6$ | 293 |
| | $C_{11}H_{22}O$ | 723,896,918 |
| | $C_{11}H_6O_3$ | 2391,2392 |
| | $C_{12}H_{26}O$ | 352,371 |
| | $C_{12}H_{10}O_2$ | 503,504,2478 |
| | $C_{12}H_{14}N_2$ | 2158 |
| | $C_{12}H_{11}P$ | 2093 |
| | $C_{12}H_{10}S$ | 1982 |
| 187 | $C_9H_{17}O_3N$ | 2999 |
| | $C_9H_{21}O_3B$ | 2071 |
| 188 | $C_9H_{16}O_4$ | 746,928,933 |
| | $C_{11}H_{24}O_2$ | 615 |
| | $C_{11}H_8O_4$ | 2488,2495,2496 |
| | $C_{12}H_{16}N_2$ | 1846 |
| 189 | $C_6H_7O_2N_3 \cdot HCl$ | 1240 |
| 190 | $C_6H_4ClBr$ | 317,318,319 |
| | $C_{10}H_6O_4$ | 607,2447,2481,2482,2486,2487 |
| | $C_{11}H_{10}O_3$ | 2448 |
| 191 | $C_9H_{21}O_3N$ | 1317 |
| | $C_{10}H_9O_3N$ | 1830 |
| | $C_{11}H_{13}O_2N$ | 1850 |
| 192 | $C_6H_8O_7$ | 751 |
| | $C_{10}H_8O_4$ | 2388,2449 |
| | $C_{12}H_{20}N_2$ | 1744 |
| 193 | $C_7NF_5$ | 1063 |
| | $C_{11}H_{15}O_2N$ | 1564 |
| 194 | $C_7H_{14}O_6$ | 409 |
| | $C_7H_5Cl_3$ | 340 |
| | $C_8H_{10}O_2N_4$ | 2250 |
| | $C_{10}H_{10}O_4$ | 380,781,954,955,956,970,971,972,978,979,980 |
| | $C_{12}H_{18}O_2$ | 620 |
| 195 | $C_6H_4NCl_3$ | 1388,1389,1390 |
| | $C_8H_6NBr$ | 1822 |
| | $C_{12}H_9N_3$ | 1883 |
| | $C_{13}H_9ON$ | 2231 |

| 分子量 | 分子式 | 化合物编号 |
| --- | --- | --- |
| 196 | $C_6H_3OCl_3$ | 472,473,474,475,476,477 |
| | $C_8H_5OBr$ | 1186 |
| | $C_{10}H_{12}O_4$ | 951,952,968,969,2472 |
| | $C_{13}H_8O_2$ | 2421 |
| | $C_{14}H_{28}$ | 86 |
| 197 | $C_9H_{11}O_4N$ | 2995 |
| | $C_{13}H_{11}ON$ | 847 |
| 198 | $C_5H_{11}I$ | 261 |
| | $C_6H_4O_4N_4$ | 1032 |
| | $C_6H_3N_2F_5$ | 1028 |
| | $C_{12}H_{10}ON_2$ | 2155,2156 |
| | $C_{14}H_{10}O_2$ | 2941 |
| | $C_{14}H_{30}$ | 11 |
| 199 | $C_{12}H_{25}ON$ | 837 |
| 200 | $C_3H_6Br_2$ | 252 |
| | $C_7H_5O_2Br$ | 796,797,798 |
| | $C_8H_5O_4Cl$ | 803 |
| | $C_{12}H_{24}O_2$ | 724 |
| | $C_{12}H_8O_3$ | 2498 |
| | $C_{13}H_{28}O$ | 353 |
| | $C_{13}H_{12}O_2$ | 2479 |
| 202 | $C_8H_4O_2Cl_2$ | 828,829 |
| | $C_{10}H_{18}O_4$ | 747,834 |
| | $C_{12}H_{26}O_2$ | 616 |
| | $C_{11}H_6O_4$ | 2393,2394 |
| | $C_{15}H_{22}$ | 2808,2825,2840 |
| | $C_{16}H_{10}$ | 199 |
| 203 | $C_{12}H_{13}O_2N$ | 1833,1836,1838 |
| | $C_{13}H_{17}ON$ | 857 |
| 204 | $C_6H_5I$ | 300 |
| | $C_{11}H_{12}O_2N_2$ | 2996 |
| | $C_{11}H_8O_4$ | 2489,2490,2497 |
| | $C_{12}H_{16}ON_2$ | 1847,1848 |
| | $C_{15}H_{24}$ | 2778,2779,2780,2805,2806,2807,2809,2810,2811,2812,2814,2815,2821,2822,2823,2824,2826,2829,2831,2832,2833,2834,2835,2836,2837,2838,2839,2846,2847,2848,2849,2853,2854,2855,2856,2860,2861. |
| 205 | $C_{11}H_{11}O_3N$ | 1831,1832,1834 |
| 206 | $C_{10}H_6O_5$ | 2483 |
| | $C_{11}H_{10}O_4$ | 2389,2390,2450 |
| | $C_{15}H_{26}$ | 2852,2859 |
| 207 | $C_{15}H_{13}N$ | 1842,1843,1844 |
| 208 | $C_6H_{15}Sb$ | 2100 |
| | $C_{11}H_{12}O_4$ | 1199 |
| | $C_{14}H_8O_2$ | 2499,2500,2524 |
| | $C_{15}H_{28}$ | 2816 |
| | $C_{15}H_{12}O$ | 2339 |
| 209 | $C_{14}H_{11}ON$ | 2232 |
| 210 | $C_4H_3SI$ | 2030 |
| | $C_6H_{15}O_3As$ | 2097 |
| | $C_9H_6O_6$ | 786,787 |
| | $C_9H_{10}O_4N_2$ | 1249 |
| | $C_{14}H_{10}O_2$ | 712 |
| | $C_{15}H_{14}O$ | 2357 |
| 211 | $C_7H_2ONF_5$ | 855 |
| 212 | $C_6H_{13}I$ | 262 |
| | $C_7H_4O_6N_2$ | 1251,1252,1253 |
| | $C_{10}H_{12}O_5$ | 768,2422,2423,2424 |
| | $C_{14}H_{28}O$ | 559 |
| | $C_{14}H_{12}O_2$ | 976 |
| | $C_{14}H_{16}N_2$ | 1412 |
| | $C_{15}H_{32}$ | 12 |
| 213 | $C_{14}H_{31}N$ | 1286 |
| 214 | $C_3H_4OBr_2$ | 652 |
| | $C_4H_8Br_2$ | 256 |
| | $C_6H_2Cl_4$ | 312,313. |
| | $C_8H_7O_2Br$ | 973 |
| | $C_{13}H_{26}O_2$ | 725,897,919 |
| | $C_{13}H_{10}O_3$ | 2942,2943 |
| | $C_{14}H_{30}O$ | 354,372 |
| | $C_{14}H_{14}O_2$ | 418 |
| | $C_{15}H_{18}O$ | 2841 |
| 216 | $C_2H_2O_2Br_2$ | 755 |
| | $C_7H_5O_3Br$ | 802 |
| | $C_{11}H_{20}O_4$ | 748,929 |
| | $C_{12}H_8O_4$ | 2395,2396,2397,2451,2452 |
| | $C_{13}H_9OCl$ | 830 |
| | $C_{13}H_{28}O_2$ | 617 |
| | $C_{18}H_{20}O_5$ | 2364 |
| 217 | $C_{13}H_{15}O_2N$ | 1837,1854 |
| 218 | $C_7H_7I$ | 326,327,328,339 |
| | $C_{10}H_6O_4$ | 1257,1258,1259,1260,1261,1262 |
| | $C_{12}H_{10}O_4$ | 2491 |
| | $C_{15}H_{22}O$ | 2783,2798,2804,2827,2842 |
| 219 | $C_5H_4NI$ | 1377,1378,1379 |
| | $C_{12}H_{13}O_3N$ | 1835,1853 |
| 220 | $C_4SCl_4$ | 2031 |
| | $C_6H_5OI$ | 461,462,463 |
| | $C_{11}H_{12}O_3N_2$ | 2997 |
| | $C_{11}H_{24}O_4$ | 618 |
| | $C_{11}H_8O_5$ | 2492 |
| | $C_{13}H_{16}O_3$ | 2440 |
| | $C_{15}H_{24}O$ | 2781,2782,2813,2843 |

| 分子量 | 分子式 | 化合物编号 |
| --- | --- | --- |
| 222 | $C_6H_9N_2ClBr$ | 1029,1030 |
| | $C_9H_7Cl_3$ | 335 |
| | $C_{10}H_6O_6$ | 2484 |
| 223 | $C_{12}H_{14}O_4$ | 981,982 |
| | $C_{15}H_{26}O$ | 2784,2785,2786,2787,2788,2803,2817,2818,2819,2820,2830,2844,2845,2850,2851,2857,2858,2862 |
| | $C_{15}H_{10}O_2$ | 2501,2502,2260 |
| 224 | $C_{14}H_8O_3$ | 2506 |
| | $C_{15}H_{28}O$ | 2789,2790,2791,2792,2793,2794 |
| | $C_{15}H_{12}O_2$ | 2312,2340,2341,2342 |
| | $C_{16}H_{32}$ | 87 |
| 226 | $C_{13}H_{10}O_2N_2$ | 2157 |
| | $C_{14}H_{10}O_3$ | 819,2426,2427,2428,2429 |
| | $C_{15}H_{30}O$ | 2801 |
| | $C_{15}H_{14}O_2$ | 2358 |
| | $C_{16}H_{34}$ | 13 |
| 227 | $C_7H_5O_6N_3$ | 1263,1264 |
| | $C_{15}H_{33}N$ | 1318 |
| 228 | $C_6H_4O_6N_4$ | 1266 |
| | $C_{14}H_{28}O_2$ | 726,898,920 |
| | $C_{15}H_{32}O$ | 355 |
| | $C_{15}H_{20}N_2$ | 2159,2160 |
| | $C_{18}H_{12}$ | 200,201,202,203,204 |
| 229 | $C_6H_3O_7N_3$ | 497 |
| | $C_6H_3NCl_4$ | 1392,1393 |
| 230 | $C_5H_{15}O_5As$ | 2096 |
| | $C_5H_{10}S_5$ | 1951 |
| | $C_6H_2OCl_4$ | 479,480,481 |
| | $C_{12}H_{22}O_4$ | 749 |
| | $C_{13}H_{10}O_4$ | 2453,2454 |
| | $C_{14}H_{30}O_2$ | 612 |
| | $C_{14}H_{18}ON_2$ | 2161 |
| | $C_{18}H_{14}$ | 193,194,195 |
| 234 | $C_2Cl_6$ | 247 |
| | $C_6H_4Br_2$ | 304,305,306 |
| | $C_{12}H_{14}O_3N_2$ | 2998 |
| | $C_{15}H_{22}O_2$ | 2828 |
| 235 | $C_5H_3NBr_2$ | 1557 |
| 236 | $C_{10}H_{20}O_6$ | 2964,2965,2966,2967,2968 |
| | $C_{15}H_{24}O_2$ | 2799 |
| | $C_{15}H_{12}O_2$ | 2503,2504,2505 |
| 238 | $C_{15}H_{26}O_2$ | 2802 |
| | $C_{15}H_{10}O_4$ | 2261 |
| | $C_{16}H_{14}O_2$ | 2346,2347 |
| 240 | $C_{14}H_8O_4$ | 984,2507,2508,2509 |
| | $C_{15}H_{12}O_3$ | 2317,2343,2344 |
| | $C_{16}H_{32}O$ | 560 |
| | $C_{17}H_{36}$ | 14 |
| 241 | $C_7H_3O_7N_3$ | 1265 |
| | $C_{18}H_{15}B$ | 2072 |
| 242 | $C_{15}H_{30}O_2$ | 727,899 |
| | $C_{15}H_{14}O_3$ | 2359,2360 |
| | $C_{16}H_{34}O$ | 356 |
| 244 | $C_{13}H_8O_5$ | 2425 |
| | $C_{14}H_{12}O_4$ | 2402 |
| | $C_{15}H_{16}O_3$ | 2407 |
| 245 | $C_{18}H_{15}N$ | 1432 |
| 246 | $C_6H_2O_2Cl_4$ | 488,489 |
| | $C_{12}H_{28}Ge$ | 2083 |
| | $C_{13}H_{10}O_5$ | 2398,2399 |
| | $C_{14}H_{18}O_2N_2$ | 3000 |
| | $C_{14}H_{14}O_4$ | 2400,2401 |
| | $C_{15}H_{18}O_3$ | 2410,2411 |
| | $C_{18}H_{30}$ | 151,155,158 |
| 248 | $C_6HCl_5$ | 315 |
| | $C_7H_5O_2$ | 799,800,801 |
| | $C_7H_6Br_2$ | 333,334 |
| | $C_{15}H_{24}ON_2$ | 2244 |
| 249 | $C_5NCl_5$ | 1554 |
| | $C_6H_5NBr_2$ | 1386,1387 |
| 250 | $CHBr_3$ | 227 |
| | $C_6H_4OBr_2$ | 470,471 |
| | $C_{11}H_{22}O_6$ | 2969 |
| | $C_{16}H_{26}O_2$ | 2795,2796,2797 |
| 254 | $C_{15}H_{10}O_4$ | 2262,2324,2325,2512,2513,2514,2515 |
| | $C_{16}H_{14}O_3$ | 2319,2334 |
| | $C_{18}H_{38}$ | 15 |
| 255 | $C_{16}H_{33}ON$ | 838 |
| | $C_{17}H_{37}N$ | 1287 |
| 256 | $C_{14}H_8O_5$ | 2510 |
| | $C_{15}H_{12}O_4$ | 2313,2345 |
| | $C_{16}H_{32}O_2$ | 728,900,921 |
| | $C_{17}H_{36}O$ | 357 |
| | $C_{18}H_{24}O$ | 2568 |
| | $S_8$ | 2067 |
| 258 | $C_{14}H_{10}O_5$ | 2430,2431 |
| | $C_{15}H_{14}O_4$ | 2409,2415 |
| | $C_{18}H_{26}O$ | 2565 |
| 260 | $C_{19}H_{32}$ | 2536,2537 |
| 262 | $C_2HBr_3$ | 276 |
| | $C_{15}H_{18}O_4$ | 2412 |
| | $C_{15}H_{22}O_2N_2$ | 2245 |

| 分子量 | 分子式 | 化合物编号 |
| --- | --- | --- |
| 264 | $C_6HOCl_5$ | 483 |
| | $C_{12}H_{24}O_6$ | 527 |
| | $C_{14}H_{16}O_5$ | 2413 |
| 268 | $CH_2I_2$ | 222 |
| | $C_{16}H_{12}O_4$ | 2268,2269,2270,2516,2517 |
| | $C_{18}H_{36}O$ | 561 |
| | $C_{19}H_{10}$ | 16 |
| 269 | $C_{18}H_{39}N$ | 1319 |
| 270 | $C_{15}H_{10}O_5$ | 2263,2264,2518 |
| | $C_{16}H_{14}O_4$ | 2348,2349 |
| | $C_{17}H_{34}O_2$ | 729 |
| | $C_{18}H_{38}O$ | 358 |
| 272 | $C_{14}H_8O_6$ | 2511 |
| | $C_{15}H_{12}O_5$ | 2314,2432,2433 |
| | $C_{18}H_{24}O_2$ | 2566,2569 |
| | $C_{19}H_{28}O$ | 2558 |
| | $C_{20}H_{32}$ | 2863,2864,2880,2883,2884,2892,2893 |
| 274 | $C_{19}H_{30}O$ | 2538,2539 |
| 276 | $C_{18}H_{28}O_2$ | 2563 |
| | $C_{18}H_{12}O_3$ | 2525 |
| | $C_{19}H_{32}O$ | 2546,2547,2548,2550 |
| | $C_{22}H_{12}$ | 205,206,209 |
| 278 | $C_2HOBr_3$ | 564 |
| | $C_{15}H_{18}O_5$ | 2414 |
| | $C_{16}H_{22}O_4$ | 983,2800 |
| | $C_{18}H_{30}O_2$ | 2564 |
| | $C_{18}H_{14}O_3$ | 2526 |
| | $C_{22}H_{14}$ | 207,208,210,211 |
| 280 | $C_{20}H_{40}$ | 88 |
| 281 | $C_{11}H_{15}O_4N_5$ | 2957,2958,2959 |
| 282 | $C_2H_4I_2$ | 238 |
| | $C_6Cl_6$ | 316 |
| | $C_{12}H_{10}O_8$ | 2493,2494 |
| | $C_{17}H_{14}O_4$ | 2271,2280,2326 |
| | $C_{19}H_{38}O$ | 646 |
| | $C_{20}H_{42}$ | 17 |
| | $C_{22}H_{26}O_4N_2$ | 2135 |
| 283 | $C_{18}H_{37}ON$ | 839 |
| 284 | $C_{16}H_{12}O_5$ | 2272,2273,2274,2283,2519 |
| | $C_{17}H_{16}O_4$ | 2320,2406 |
| | $C_{18}H_{36}O_2$ | 730,901,922 |
| | $C_{18}H_{20}O_3$ | 2570 |
| | $C_{20}H_{28}O$ | 2901 |
| 285 | $C_{17}H_{19}O_3N$ | 2211,2212 |
| 286 | $C_{15}H_{10}O_6$ | 2265 |
| | $C_{16}H_{14}O_5$ | 2434 |
| | $C_{20}H_{30}O$ | 2879,2881,2902,2903,2906 |
| 287 | $C_{17}H_{21}O_3N$ | 2213 |
| 288 | $C_6H_6Cl_6$ | 265 |
| | $C_{15}H_{12}O_6$ | 2315 |
| 288 | $C_{19}H_{28}O_2$ | 2540,2541,2559,2560,2567 |
| | $C_{20}H_{32}O$ | 2882 |
| | $C_{21}H_{36}$ | 2527 |
| 290 | $C_{15}H_{14}O_6$ | 2361 |
| | $C_{19}H_{30}O$ | 2542,2543,2544,2545,2553,2554,2555,2562 |
| | $C_{20}H_{34}O$ | 2865,2868,2888,2889 |
| 292 | $C_{16}H_{20}O_6$ | 2441 |
| | $C_{18}H_{12}O_4$ | 2473,2474 |
| | $C_{19}H_{32}O_2$ | 2549,2551,2552,2556 |
| 294 | $C_{19}H_{22}ON_2$ | 2178 |
| 296 | $C_{19}H_{24}ON_2$ | 2162,2177 |
| | $C_{20}H_{28}N_2$ | 2104 |
| | $C_{21}H_{44}$ | 18 |
| 297 | $C_{11}H_{15}O_5N_5$ | 2960,2961,2962,2963 |
| | $C_{18}H_{19}O_3N$ | 2187 |
| 298 | $C_{17}H_{14}O_5$ | 2275,2284,2520 |
| | $C_{19}H_{26}ON_2$ | 2163,2164 |
| | $C_{19}H_{38}O_2$ | 731,902 |
| | $C_{19}H_{22}O_3$ | 2403 |
| | $C_{20}H_{42}O$ | 359,373 |
| 299 | $C_{16}H_{13}O_5N$ | 2233,2234,2235,2236 |
| | $C_{18}H_{21}O_3N$ | 2214,2215,2216 |
| 300 | $C_{10}H_{25}O_5As$ | 2098 |
| | $C_{16}H_{12}O_6$ | 2285 |
| | $C_{17}H_{16}O_5$ | 2435 |
| | $C_{18}H_{24}O_2N_2$ | 2144 |
| | $C_{20}H_{28}O_2$ | 2895,2899,2900,2904,2905,2909 |
| | $C_{21}H_{32}O$ | 2898 |
| | $C_{24}H_{12}$ | 212 |
| 301 | $C_{17}H_{19}O_4N$ | 2218 |
| | $C_{18}H_{23}O_3N$ | 2217 |
| 302 | $C_{15}H_{10}O_7$ | 2266 |
| | $C_{16}H_{14}O_6$ | 2321,2436,2475 |
| | $C_{17}H_{18}O_5$ | 2362 |
| | $C_{20}H_{30}O_2$ | 2561,2885,2894,2907,2908 |
| | $C_{21}H_{34}O$ | 2528,2532,2533 |
| | $C_{24}H_{14}$ | 213,214 |
| 303 | $C_{17}H_{21}O_4N$ | 2219 |
| 304 | $C_{15}H_{12}O_7$ | 2316 |
| | $C_{19}H_{28}O_3$ | 2557 |
| | $C_{20}H_{32}O_2$ | 2866,2867,2873,2887,2890 |
| | $C_{21}H_{36}O$ | 2529 |
| 306 | $C_{20}H_{34}O_2$ | 2869,2870,2871,2891 |
| 308 | $C_{22}H_{44}$ | 89 |
| 310 | $C_{20}H_{26}ON_2$ | 2136 |
| | $C_{21}H_{30}N_2$ | 2106 |
| | $C_{22}H_{46}$ | 19 |
| 311 | $C_{19}H_{21}O_3N$ | 2220 |
| 312 | $C_6H_3Br_3$ | 310,311 |
| | $C_{18}H_{16}O_5$ | 2281,2282,2308 |

| 分子量 | 分子式 | 化合物编号 |
|---|---|---|
| **312** | $C_{19}H_{20}O_4$ | 2145,2416 |
| | $C_{20}H_{28}ON_2$ | 2105 |
| | $C_{20}H_{40}O_2$ | 732,903,923 |
| **313** | $C_{17}H_{15}O_5N$ | 2237,2238,2239 |
| | $C_{18}H_{19}O_4N$ | 2222 |
| | $C_{19}H_{23}O_3N$ | 2221,2223 |
| **314** | $C_{17}H_{14}O_6$ | 2276,2286,2287 |
| | $C_{18}H_{22}O_3N_2$ | 2101,2102,2103 |
| | $C_{18}H_{18}O_5$ | 2350 |
| | $C_{21}H_{30}O_2$ | 2535 |
| **315** | $C_{17}H_{17}O_5N$ | 2240 |
| | $C_{18}H_{21}O_4N$ | 2224,2225 |
| **316** | $C_{16}H_{12}O_7$ | 2277,2288,2289,2521 |
| | $C_{17}H_{16}O_6$ | 2318,2437 |
| | $C_{18}H_{20}O_5$ | 2363 |
| | $C_{20}H_{28}O_3$ | 2896,2897 |
| | $C_{21}H_{32}O_2$ | 2876,2877,2886 |
| **317** | $C_{19}H_{11}O_4N$ | 2246 |
| **318** | $C_{15}H_{10}O_8$ | 2267 |
| | $C_{21}H_{34}O_2$ | 2534,2874 |
| **320** | $C_{21}H_{36}O_2$ | 2530,2531,2872,2875,2878 |
| | $C_{25}H_{20}$ | 197 |
| **321** | $C_{20}H_{19}O_3N$ | 2241 |
| **323** | $C_{19}H_{17}O_4N$ | 2198,2242 |
| **324** | $C_8H_{20}Pb$ | 2084 |
| | $C_{20}H_{24}O_2N_2$ | 2179 |
| | $C_{21}H_{28}ON_2$ | 2107 |
| | $C_{23}H_{48}$ | 20 |
| **326** | $C_{20}H_{26}O_2N_2$ | 2180,2181 |
| | $C_{21}H_{30}ON_2$ | 2108 |
| | $C_{21}H_{42}O_2$ | 733,904 |
| | $C_{22}H_{46}O$ | 360 |
| **327** | $C_6H_4NBr_3$ | 1391 |
| **328** | $C_6H_3OBr_3$ | 478 |
| | $C_{18}H_{16}O_6$ | 2290,2327 |
| | $C_{19}H_{24}O_3N_2$ | 2146,2152 |
| | $C_{20}H_{28}O_2N_2$ | 2118,2165 |
| **329** | $C_{18}H_{19}O_5N$ | 2243 |
| **330** | $C_{17}H_{14}O_7$ | 2278,2301,2302 |
| | $C_{18}H_{18}O_6$ | 2404 |
| **331** | $C_{23}H_{41}N$ | 2251 |
| **332** | $C_{18}H_{20}O_6$ | 2365 |
| | $C_{19}H_{24}O_5$ | 2405 |
| **333** | $C_{19}H_{27}O_4N$ | 2227 |
| | $C_{20}H_{15}O_4N$ | 2247 |
| **336** | $C_{19}H_{12}O_6$ | 2418 |
| **338** | $C_{16}H_{15}O_6Cl$ | 2977 |
| | $C_{21}H_{26}O_2N_2$ | 2130,2131,2137,2140 |
| | $C_{21}H_{22}O_4$ | 2351 |
| | $C_{22}H_{30}ON_2$ | 2109 |
| | $C_{24}H_{50}$ | 21 |
| **339** | $C_{20}H_{21}O_4N$ | 2199,2202 |
| **340** | $C_2Br_4$ | 279 |
| | $C_{21}H_{28}O_2N_2$ | 2111,2138,2139 |
| | $C_{22}H_{32}ON_2$ | 2110 |
| | $C_{22}H_{44}O_2$ | 734,905 |
| | $C_{23}H_{48}O$ | 361 |
| **341** | $C_{20}H_{23}O_4N$ | 2188,2203 |
| **342** | $C_2H_2Br_4$ | 245 |
| | $C_{19}H_{18}O_6$ | 2291,2292,2303,2306,2309,2328,2352 |
| | $C_{20}H_{26}O_3N_2$ | 2147 |
| | $C_{21}H_{30}O_2N_2$ | 2119 |
| **344** | $C_{18}H_{16}O_7$ | 2279,2293 |
| | $C_{23}H_{40}N_2$ | 2254 |
| **345** | $C_{18}H_{19}O_6N$ | 2208 |
| | $C_{19}H_{23}O_5N$ | 2207 |
| **346** | $C_{18}H_{18}O_7$ | 2944,2954,2955 |
| | $C_{19}H_{22}O_6$ | 2366,2367,2368 |
| **347** | $C_{18}H_{21}O_6N$ | 2209,2210 |
| **352** | $C_{17}H_{17}O_6Cl$ | 2976 |
| | $C_{20}H_{16}O_6$ | 2353 |
| | $C_{21}H_{24}O_3N_2$ | 2171 |
| | $C_{22}H_{28}O_2N_2$ | 2132 |
| | $C_{25}H_{52}$ | 22 |
| **353** | $C_{20}H_{19}O_5N$ | 2192 |
| **354** | $C_{20}H_{18}O_6$ | 2936 |
| | $C_{21}H_{26}O_3N_2$ | 2133,2151,2172,2173,2182,2183 |
| | $C_{21}H_{22}O_5$ | 2322 |
| | $C_{22}H_{30}O_2N_2$ | 2112 |
| | $C_{23}H_{46}O_2$ | 906 |
| | $C_{24}H_{50}O$ | 362 |
| **355** | $C_{20}H_{21}O_6N$ | 2193 |
| | $C_{21}H_{25}O_4N$ | 2200,2201,2204 |
| **356** | $C_{21}H_{28}O_3N_2$ | 2122 |
| | $C_{22}H_{32}O_2N_2$ | 2120 |
| **358** | $C_{19}H_{18}O_7$ | 2304,2354 |
| **360** | $C_{18}H_{16}O_8$ | 2294,2305 |
| | $C_{19}H_{20}O_7$ | 2323 |
| **362** | $C_{19}H_{22}O_7$ | 2369 |
| **363** | $C_{23}H_{25}O_3N$ | 2205 |
| **364** | $C_{22}H_{24}O_3N_2$ | 2148 |
| **366** | $C_{22}H_{26}O_3N_2$ | 2141,2142 |
| | $C_{26}H_{54}$ | 23 |
| **367** | $C_{20}H_{17}O_6N$ | 2196 |
| **368** | $C_{21}H_{24}O_4N_2$ | 2184 |
| | $C_{22}H_{28}O_3N_2$ | 2125,2143,2166,2167,2168,2169 |
| | $C_{24}H_{48}O_2$ | 907 |
| **369** | $C_{20}H_{19}O_6N$ | 2197 |
| | $C_{21}H_{23}O_5N$ | 2194,2226 |
| **370** | $C_{22}H_{30}O_3N_2$ | 2113,2116,2121,2123 |
| | $C_{26}H_{42}O$ | 2620 |
| | $C_{27}H_{46}$ | 2614,2619 |

| 分子量 | 分子式 | 化合物编号 |
|---|---|---|
| 372 | $C_{20}H_{20}O_7$ | 2307,2329,2945 |
| | $C_{25}H_{44}N_2$ | 2252 |
| | $C_{27}H_{48}$ | 2606,2607 |
| 374 | $C_{19}H_{18}O_8$ | 2295,2946 |
| | $C_{23}H_{34}O_4$ | 2571 |
| | $C_{24}H_{30}N_4$ | 2153 |
| | $C_{25}H_{46}N_2$ | 2253 |
| 376 | $C_{20}H_{24}O_7$ | 2370 |
| 380 | $C_{22}H_{24}O_4N_2$ | 2149,2150 |
| 382 | $C_{25}H_{50}O_2$ | 908 |
| | $C_{26}H_{54}O$ | 363 |
| 384 | $C_{22}H_{28}O_4N_2$ | 2124,2134 |
| | $C_{23}H_{32}O_3N_2$ | 2114,2115 |
| | $C_{24}H_{32}O_4$ | 2586,2587 |
| | $C_{27}H_{44}O$ | 2628 |
| 386 | $C_{20}H_{18}O_8$ | 2970,2971,2972 |
| | $C_{22}H_{26}O_6$ | 2937 |
| | $C_{24}H_{34}O_4$ | 2580 |
| | $C_{27}H_{46}O$ | 2615,2617 |
| 388 | $C_{20}H_{20}O_8$ | 2296 |
| | $C_{23}H_{32}O_5$ | 2575,2578 |
| | $C_{27}H_{48}O$ | 2608,2609,2610 |
| 390 | $C_6H_2Br_4$ | 314 |
| | $C_{20}H_{18}O_8$ | 2297 |
| | $C_{23}H_{34}O_5$ | 2572,2573,2574,2579 |
| | $C_{24}H_{38}O_4$ | 2635 |
| 392 | $C_{24}H_{40}O_4$ | 2631,2632,2633,2634 |
| 393 | $C_{24}H_{27}O_4N$ | 2206 |
| 394 | $CHI_3$ | 228 |
| | $C_{23}H_{22}O_6$ | 2330,2331,2355,2356 |
| | $C_{28}H_{58}$ | 24 |
| 396 | $C_{26}H_{52}O_2$ | 909 |
| | $C_{28}H_{44}O$ | 2629 |
| 397 | $C_{22}H_{23}O_6N$ | 2195 |
| 398 | $C_{21}H_{18}O_8$ | 2974 |
| | $C_{23}H_{30}O_4N_2$ | 2126,2170 |
| | $C_{28}H_{46}O$ | 2621,2622,2624,2626,2630 |
| 399 | $C_{27}H_{45}ON$ | 2259 |
| 400 | $C_{17}H_{14}O_7Cl_2$ | 2947 |
| | $C_{23}H_{32}O_4N_2$ | 2117 |
| | $C_{24}H_{32}O_5$ | 2588,2589 |
| | $C_{27}H_{44}O_2$ | 2592 |
| | $C_{28}H_{48}O$ | 2618 |
| | $C_{29}H_{52}$ | 2611 |
| 402 | $C_{21}H_{22}O_8$ | 2298,2299,2310,2311 |
| | $C_{24}H_{34}O_5$ | 2581,2582,2583 |
| | $C_{28}H_{50}O$ | 2612 |
| 404 | $C_{23}H_{32}O_6$ | 2576,2577 |
| | $C_{25}H_{24}O_5$ | 2332 |
| 408 | $C_{24}H_{40}O_5$ | 2636 |
| | $C_{29}H_{60}$ | 25 |

| 分子量 | 分子式 | 化合物编号 |
|---|---|---|
| 410 | $C_{27}H_{54}O_2$ | 910 |
| | $C_{30}H_{50}$ | 2910,2923,2929 |
| 412 | $C_{23}H_{28}O_5N_2$ | 2129 |
| | $C_{29}H_{48}O$ | 2623,2625,2627 |
| 414 | $C_{21}H_{18}O_9$ | 2975 |
| | $C_{22}H_{22}O_8$ | 2939,2940 |
| | $C_{23}H_{30}O_5N_2$ | 2128,2174 |
| | $C_{26}H_{42}O_2N_2$ | 2255 |
| | $C_{27}H_{46}ON_2$ | 2257 |
| | $C_{27}H_{42}O_3$ | 2593,2594 |
| | $C_{29}H_{50}O$ | 2613,2616 |
| | $C_{30}H_{54}$ | 2934 |
| 415 | $C_{27}H_{45}O_2N$ | 2258 |
| 416 | $C_{21}H_{20}O_9$ | 2948 |
| | $C_{22}H_{22}O_{10}$ | 2372 |
| | $C_{24}H_{32}O_6$ | 2584,2590 |
| | $C_{25}H_{40}O_3N_2$ | 2256 |
| | $C_{27}H_{44}O_3$ | 2595,2596 |
| 418 | $C_{26}H_{26}O_5$ | 2333 |
| 422 | $C_{30}H_{62}$ | 26 |
| 424 | $C_{30}H_{48}O$ | 2912,2925,2931 |
| 426 | $C_{30}H_{50}O$ | 2911,2924,2926,2930,2932 |
| 428 | $C_{22}H_{20}O_9$ | 2973 |
| 430 | $C_{27}H_{42}O_4$ | 2600 |
| | $C_{30}H_{54}O$ | 2935 |
| 432 | $C_{21}H_{20}O_{10}$ | 2375 |
| | $C_{23}H_{28}O_8$ | 2949 |
| | $C_{27}H_{44}O_4$ | 2597,2598,2599 |
| 434 | $C_{21}H_{22}O_{10}$ | 2376 |
| | $C_{26}H_{26}O_6$ | 2417 |
| 442 | $C_{30}H_{50}O_2$ | 2913,2933 |
| 444 | $C_{25}H_{32}O_7$ | 2950 |
| | $C_{26}H_{36}O_6$ | 2585 |
| 446 | $C_{22}H_{22}O_{10}$ | 2377,2378 |
| | $C_{23}H_{26}O_9$ | 2952 |
| | $C_{24}H_{30}O_8$ | 2938,2951 |
| 448 | $C_{27}H_{44}O_5$ | 2601,2602,2603,2604,2605 |
| 456 | $C_{30}H_{48}O_3$ | 2916,2927 |
| 458 | $C_{26}H_{34}O_7$ | 2591,2914 |
| 460 | $C_{28}H_{32}O_4N_2$ | 2127 |
| 462 | $C_{22}H_{22}O_{11}$ | 2373 |
| | $C_{23}H_{26}O_{10}$ | 2300 |
| 464 | $C_{21}H_{20}O_{12}$ | 2374 |
| 466 | $C_{31}H_{62}O_2$ | 911 |
| 474 | $C_{30}H_{50}O_4$ | 2915 |
| 478 | $C_{34}H_{70}$ | 27 |
| 484 | $C_{30}H_{28}O_6$ | 2419 |
| 486 | $C_{31}H_{50}O_4$ | 2917 |
| 492 | $C_{35}H_{72}$ | 28 |
| 502 | $C_{30}H_{30}O_7$ | 2420 |
| | $C_{31}H_{50}O_5$ | 2918,2919,2920,2928 |
| 506 | $C_{36}H_{74}$ | 29 |

| 分子量 | 分子式 | 化合物编号 |
|---|---|---|
| **512** | $C_{33}H_{52}O_4$ | 2921 |
| **514** | $C_{28}H_{18}O_{10}$ | 2455 |
| **531** | $C_{28}H_{37}O_9N$ | 2228,2229 |
| **538** | $C_{30}H_{18}O_{10}$ | 2335,2522,2523 |
| **542** | $C_{30}H_{22}O_{10}$ | 2336 |
| **545** | $C_{29}H_{39}O_9N$ | 2230 |
| **554** | $C_{28}H_{36}O_7Cl_2$ | 2953 |
| **556** | $C_{34}H_{72}O_6$ | 2922 |
| **574** | $C_{30}H_{22}O_{12}$ | 2338 |
| **578** | $C_{32}H_{38}O_8N_2$ | 2176 |
| **608** | $C_{33}H_{40}O_9N_2$ | 2175 |
|  | $C_{37}H_{40}O_6N_2$ | 2189,2190 |
| **620** | $C_{42}H_{84}O_2$ | 912 |
| **622** | $C_{38}H_{42}O_6N_2$ | 2191 |
| **656** | $C_{37}H_{36}O_{11}$ | 2337 |
| **668** | $C_{48}H_{52}O_{10}$ | 2956 |
| **686** | $C_{39}H_{42}O_{11}$ | 2371 |

# 二、汉英化合物名称索引

（黑体阿拉伯数字是化合物的编号）

## 一划

## 二划

## 三划

## 四划

## 五划

## 六划

## 七划

## 八划

## 九划

## 十划

## 十一划

## 十二划

## 十三划

## 十四划



## 十五划

## 十六划



## 十七划

## 十八划



## 十九划



# 三、英汉化合物名称索引

(黑体阿拉伯数字是化合物的编号)

## A

## B

## C

## D

## E

F

## G



## H

## I

## J

## K



## L



## M

## N

## O

## P

## Q



## R



## S

## T

## U

**V**



**X**



**Y**



**Z**

## V



## X



## Y



## Z